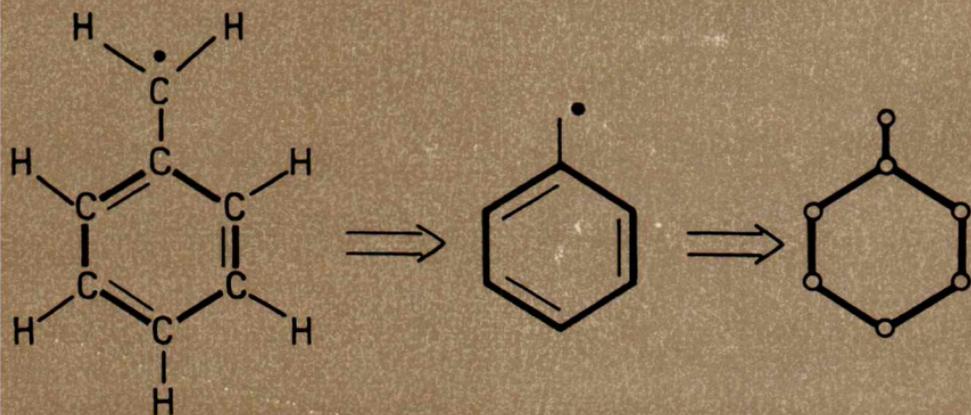
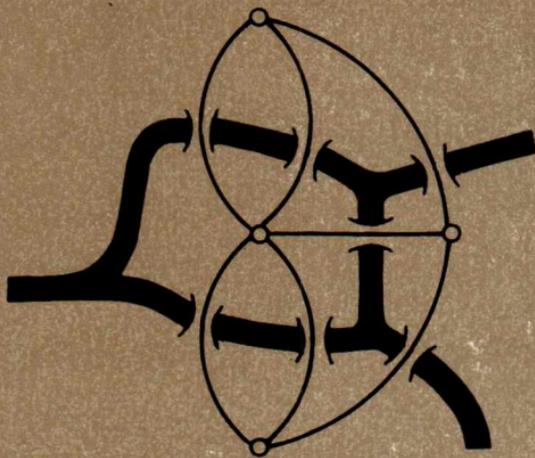


# Dmitriev



Moleküle  
ohne chemische  
Bindungen?

In letzter Zeit haben topologische Vorstellungen und graphentheoretische Methoden zunehmend Eingang in die Chemie gefunden. Mit ihrer Hilfe war es zum Beispiel möglich, die Elektronenstruktur von Molekülen zu präzisieren, die Stabilität konjugierter Moleküle abzuschätzen, die Zahl der möglichen Konstitutionsisomeren zu berechnen, die Isomerisierung nichtstarrer Moleküle zu beschreiben usw. Die chemische Topologie befaßt sich ferner mit ungewöhnlichen Molekülen, die nicht nur durch chemische, sondern auch durch mechanische Bindungen zusammengehalten werden, wie zum Beispiel die Catenane und Rotaxane.

Die vorliegende Broschüre behandelt in einfacher Form einige dieser Aspekte der chemischen Topologie. Sie wendet sich vor allem an Chemiker, Mathematiker, Lehrkräfte und Studenten dieser Fachrichtungen.

---

# Moleküle ohne chemische Bindungen?

Topologie, Graphentheorie  
und Struktur der Moleküle

---

I. S. Dmitriev

Mit 57 Bildern und 9 Tabellen



VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie · Leipzig

Lizenzausgabe der 1. Auflage der Originalausgabe mit  
Genehmigung des Verlages »Chimija«, Moskau  
© Издательство «Химия», 1980  
Игорь Сергеевич Дмитриев  
«Молекулы без химических связей»

Deutsch von  
Dr. rer. nat. Karl-Heinz Hallmeier und Dr. rer. nat. Achim  
Hantschmann  
Bearbeitung der deutschsprachigen Ausgabe:  
Dipl.-Chem. Dieter Flamm und Dr. rer. nat. Achim Hantschmann

1. Auflage

Alle Rechte für die deutschsprachige Ausgabe beim  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982  
VLN 152-915/78/82

LSV 1219

Printed in the German Democratic Republic  
Gesamtherstellung: Druckwerkstätten Stollberg VOB  
Redaktionsschluß: 1. 6. 1981  
Bestell-Nr.: 541 703 7  
DDR 11,- M

---

## Vorwort

---

Wenn eine mathematische Teildisziplin in so verschiedenen Bereichen der Chemie wie der Quantenchemie, der chemischen und biochemischen Kinetik, der Theorie von Mehrkomponenten-Mehrphasen-Systemen, der chemischen Informatik und Dokumentation, der computerunterstützten Synthesepaltung, der Stereochemie u. a. wertvolle Beiträge zu liefern vermag, so hätte sie es eigentlich verdient, der Fachwelt bekannt zu sein.

Gemeint sind die Topologie und die Graphentheorie. Der Vielfalt ihrer Einsatzmöglichkeiten in der Chemie steht gegenwärtig eine weitgehende Unkenntnis ihrer Grundlagen bei den meisten Chemikern gegenüber. Die Sprache der Topologie und Graphentheorie wird derzeit von nur wenigen, mathematisch geschulten Chemikern verstanden, und sie auch zu sprechen, d. h. schöpferisch anzuwenden, blieb bisher einem relativ kleinen Kreis theoretisch orientierter Spezialisten vorbehalten. Es ist daher verdienstvoll und zu begrüßen, wenn sich ein Autor der Aufgabe unterzieht, die Grundbegriffe der Topologie und Graphentheorie sowie Beispiele ihrer Anwendung auf chemische Fragestellungen einem größeren Kreis von Fachleuten näher zu bringen.

In der vorliegenden Broschüre wird ein solcher Versuch unternommen. In einfacher Form, d. h. unter Verzicht auf mathematische Strenge, Beweisführung und Vollständigkeit, wird der Leser zunächst mit den topologischen Aspekten der HMO-Methode, der Theorie konjugierter Systeme, der MO-Störungstheorie und der Aromatizitätsproblematik vertraut

gemacht. Es folgen Darlegungen über topologische Isomere, ihre Synthesen sowie die topologische Beschreibung der Bindungsverhältnisse bei Boranen und Komplexverbindungen. In einem historischen Exkurs wird schließlich die topologische und graphentheoretische Behandlung einer Reihe weiterer chemischer Probleme, z. B. der Isomerenabzählung, der Permutationsisomerisierung, der Struktur-Eigenschaft-Korrelation und der konzertierten Reaktionen, gestreift.

Vom Leser werden dabei Kenntnisse vorausgesetzt, wie sie in einem Fach- oder Hochschulstudium Chemie erworben werden. Da der angesprochene Leserkreis in der Regel Zugang zu wissenschaftlichen Bibliotheken hat, wurden die Literaturempfehlungen ergänzt, wobei wir uns nicht auf deutschsprachige Arbeiten beschränkt haben. Auf die mathematische Beschreibung einiger Sachverhalte konnte nicht ganz verzichtet werden; zu ihrem Verständnis sind jedoch lediglich Grundkenntnisse der Determinanten- und Matrizenrechnung sowie der Kombinatorik erforderlich.

Ohne Inhalt und Charakter der Broschüre zu verändern, sind einige Textstellen überarbeitet worden. Da es für die Symbolik in der Graphentheorie noch keine internationalen Richtlinien gibt, wurde in der Übersetzung die im deutschen Schrifttum übliche bevorzugt.

Wir wünschen dem Büchlein eine freundliche Aufnahme.

Die Bearbeiter

---

Anmerkung des Verlages:

Aus technischen Gründen konnten die Matrizen sowie Gruppensymbole gegenüber anderen mathematischen Größen im Satz nicht besonders hervorgehoben werden.

---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Einführung</b> . . . . .	9
<b>1. Die Annäherung an die Genauigkeit und die Genauigkeit der Näherung</b> . . . . .	12
1.1. Der Preis des Dezimalzeichens . . . . .	12
1.2. Die Schwierigkeiten einer einfachen Methode . . . . .	21
1.3. Berechnungen ohne Computer . . . . .	27
<b>2. Die Topologie der Valenzstriche</b> . . . . .	44
2.1. Was ist ein Graph? . . . . .	44
2.2. Graphen, Matrizen, Moleküle . . . . .	50
2.3. Zwei Zugänge zu einem Problem . . . . .	61
<b>3. Die Graphen konjugierter Moleküle</b> . . . . .	64
3.1. Gefärbte Graphen . . . . .	64
3.2. Die Zählung der Orbitale . . . . .	69
3.3. Sechs bemerkenswerte Sätze . . . . .	73
3.4. Die überflüssige Symmetrie . . . . .	80
<b>4. Die Topologie der Polyenbänder</b> . . . . .	88
4.1. Das Schicksal eines Begriffes . . . . .	88
4.2. Auf der Suche nach Kriterien der Aromatizität . . . . .	94
4.3. Pseudosymmetrie, Topologie und Aromatizität . . . . .	100
<b>5. Moleküle mit mechanischer Bindung</b> . . . . .	117
5.1. Topologische Isomerie und topologische Bindung . . . . .	117
5.2. Wie Glieder einer Kette . . . . .	118

<b>6. Topologische Vorstellungen in der anorganischen Chemie</b> . . . . .	124
6.1. Borane — Struktur, Bindung, Topologie . . . . .	124
6.2. Symmetrie und Topologie der Komplexe . . . . .	132
<b>7. Lebendige Vergangenheit</b> . . . . .	141
7.1. ANALYSIS SITUS und die Entstehung der Graphentheorie . . . . .	141
7.2. Vom Ideogramm zur Strukturformel . . . . .	145
7.3. Die Mathematik der Strukturformeln . . . . .	153
7.4. Liganden auf Wanderung . . . . .	157
7.5. <i>Cayleys</i> Schüler . . . . .	167
7.6. Die Zweige eines topologischen Baumes . . . . .	172
7.7. Die Topologie des Übergangszustandes . . . . .	177
<b>Schlußbemerkungen</b> . . . . .	185
<b>Erklärung wichtiger Begriffe</b> . . . . .	188
<b>Empfohlene Literatur</b> . . . . .	195
<b>Sachwörterverzeichnis</b> . . . . .	198

## Einführung

---

*»Und behaupte nicht, Geometer, daß alles  
das keine Topologie sei . . .«*

*L. Martynov*

In den letzten Jahren sind in der chemischen Literatur immer öfter Termini wie »Topologie der Moleküle«, »topologische Eigenschaften«, »topologische Bindung« usw. anzutreffen. Im weiten Sinne des Wortes ist die Topologie ein Teil der Mathematik; sie untersucht die allgemeinsten, nichtmetrischen räumlichen Eigenschaften und Phänomene der Stetigkeit. Eine genauere Definition würde eine größere Vertrautheit des Lesers mit einer Reihe komplizierter mathematischer Begriffe erfordern. Diese Broschüre wendet sich jedoch vor allem an Chemiker. Deshalb werden hier nur einige grundlegende Begriffe der Topologie verwendet.

Die Schulgeometrie befaßt sich in der Regel nur mit jenen Eigenschaften von Figuren, die mit den Begriffen Länge, Fläche, Volumen und Winkelmaß verbunden sind. Derartige Eigenschaften werden als metrisch bezeichnet. Darüberhinaus existieren Eigenschaften, die nicht von ihren Maßen und ihrer Form abhängen. So können topologische Abbildungen eine Figur beliebig deformieren, sie strecken, stauchen, verbiegen, tordieren, aufblähen, schrumpfen oder sonstwie verzerren, nur nicht zerreißen. Solche Umwandlungen werden als homöomorph bezeichnet. Homöomorph ist z. B. die im Bild 1 dargestellte Umwandlung eines Ringes in einen Henkelkrug.

Die metrischen Charakteristika der Moleküle – der Gleichgewichtsabstand der Kerne, die Valenzwinkel u. a. – sind mit dem elektronischen Aufbau der Moleküle eng verbunden. In der Broschüre wird nun gezeigt, daß einige Eigenschaften der Moleküle nicht oder nur wenig von der Geometrie abhängen

und nur durch die Anordnung der Bindungen im Molekül bestimmt sind, d. h. durch die Topologie.

An dieser Stelle ist eine Anmerkung erforderlich. Streng genommen sind Begriffe wie z. B. »Topologie der Moleküle« nicht günstig gewählt, da die chemischen Strukturen diskret sind. Es wäre daher sinnvoller, nicht von der Topologie eines Moleküls, sondern von seiner Betrachtung mit Hilfe der Graphentheorie zu sprechen. Selbstverständlich kann man einen Graphen als topologisches Objekt definieren; die Methoden der Graphentheorie sind aber in ihrer Mehrheit nichttopologisch. Ungeachtet dessen verwenden die Chemiker oft den angeführten, nicht strengen Begriff. Es soll damit kein falscher Eindruck hervorgerufen werden, sondern die Unabhängigkeit einer Reihe von Moleküleigenschaften von der Geometrie und dem Charakter der chemischen Bindung unterstreichen. In diesem Sinne werden auch wir im folgenden von der chemischen Topologie sprechen. Es soll gezeigt werden, wie man mit Hilfe der Graphentheorie wichtige Informationen über den Molekülaufbau erhalten kann, ohne die Natur der chemischen Bindung mit den üblichen Methoden der Quantenchemie zu betrachten. Wir werden ferner Moleküle vorstellen, deren Fragmente untereinander weder kovalent noch ionisch gebunden sind.

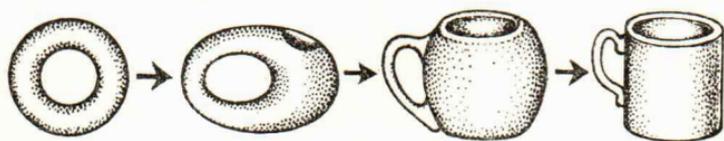


Bild 1. Homöomorphe Umwandlung eines Ringes in einen Henkelkrug

Der Inhalt der vorliegenden Broschüre gliedert sich wie folgt: Im Abschnitt 1. wird zunächst über eine einfache Variante der Molekülorbital-Methode – die *Hückel*-Methode – berichtet. Im Abschnitt 2. zeigen wir die Wechselbeziehungen zwischen der einfachen MO-Methode und der Topologie der

Moleküle. Abschnitt 3. enthält die topologische Interpretation der *Hückel*-Methode am Beispiel verschiedener organischer Verbindungen. Abschnitt 4. ist dem Problem der Aromatizität gewidmet, wobei auch einige neuere Aspekte cyclisch konjugierter Systeme behandelt werden; sie gelten der Topologie der Wechselwirkung von Polyen-Fragmenten (Bändern), die ein cyclisches System aufbauen. Im Abschnitt 5. werden kurz Catenane, Rotaxane und Knoten-Verbindungen besprochen, die in neuerer Zeit viel Beachtung gefunden haben. Abschnitt 6. behandelt die Anwendung der Graphentheorie in der anorganischen Chemie, und Abschnitt 7. befaßt sich mit der Geschichte der Entstehung und Entwicklung der chemischen Topologie. In den Schlußbemerkungen wird schließlich auf einige in den anderen Abschnitten nicht angesprochene moderne Gesichtspunkte eingegangen.

Die Broschüre ist hinsichtlich Inhalt und Aufbau in vielfältiger Weise mit der früher erschienenen Broschüre »Symmetrie in der Welt der Moleküle«<sup>1</sup> verbunden. Diese Beziehung ist nicht zufällig, weil sowohl die Topologie als auch die Symmetrie der Moleküle wesentliche qualitative und halbquantitative Zusatzinformationen über ihren Aufbau und ihre Eigenschaften liefern.

---

1 Dmitriev, I. S.: Symmetrie in der Welt der Moleküle. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1979

---

# 1. Die Annäherung an die Genauigkeit und die Genauigkeit der Näherung

---

*»Auch auf der Eisenbahn wäre es besser,  
bei zweirädrigen Wagen zu bleiben,«*

*Koz'ma Prutkov*

## 1.1. Der Preis des Dezimalzeichens

Die moderne Quantenchemie beinhaltet vielfältige Methoden von Molekülberechnungen. Gewöhnlich werden diese Methoden in drei Gruppen eingeteilt:

1. Völlig nichtempirische (ab initio) Berechnungen, bei denen alle Elektronen des Systems berücksichtigt werden. Als experimentelle Daten werden in manchen Fällen die Kernabstände einbezogen.
2. Semiempirische Berechnungen unter Berücksichtigung aller oder auch nur eines Teils der Valenzelektronen. Dabei werden einige Integrale vernachlässigt, andere durch die Wahl spezieller Parameter approximiert, wobei letztere aus experimentellen Resultaten gewonnen werden.
3. Qualitative Methoden der Analyse, die auf der Verwendung fundamentaler Konzeptionen der Quantenchemie, auf Symmetrieüberlegungen und in letzter Zeit immer häufiger auf topologischen Methoden basieren.

Alle drei Zugänge zum Problem der Elektronenstruktur der Moleküle sind selbstverständlich eng miteinander verbunden und voneinander abhängig. Die gegenwärtige Etappe der Entwicklung der Theorie der chemischen Bindung ist einerseits charakterisiert durch eine breite und immer mehr zunehmende Anwendung leistungsstarker Computer. Damit wird eine Voraussetzung für die Durchführung immer umfassender

derer Berechnungen verschiedener, den Chemiker interessierender Systeme geschaffen. Andererseits wird die Theorie ideell bereichert durch die Schaffung neuer (und in diesem Zusammenhang die Überarbeitung alter) qualitativer Methoden.

Wir beginnen mit einer kurzen Charakterisierung einiger Methoden und Näherungen der Quantenchemie.

### Der Orbitalbegriff

In der Quantenmechanik ist der Elektronenzustand eines jeden Mikroobjektes (Atoms, Moleküls) durch eine Wellenfunktion gegeben. Diese ist von den Raumkoordinaten  $\vec{r}_i$  aller das System bildenden Elektronen und von ihren Spins  $\sigma_i$  abhängig:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

$x_i$  bezeichnet die Gesamtheit der Raum- und Spinvariablen des  $i$ -ten Elektrons, d. h.  $x_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$ . Die Wellenfunktion beinhaltet alle einer experimentellen Überprüfung zugänglichen Informationen über den Zustand des quantenmechanischen Systems. Sie bestimmt die Wahrscheinlichkeit möglicher Resultate beliebiger Messungen, die an diesem System vorgenommen werden können. So stellt z. B. das Quadrat des Absolutwertes der Wellenfunktion

$$|\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2$$

die Wahrscheinlichkeit dar, daß sich gleichzeitig das erste Teilchen in der Nähe des Punktes  $\vec{r}_1$  mit dem Spin  $\sigma_1$  befindet, das zweite in der Nähe  $\vec{r}_2$  mit dem Spin  $\sigma_2$  usw.

Im Falle eines Mehrelektronensystems kann die Wellenfunktion strenggenommen nur Zustände des Systems im Ganzen beschreiben (d. h. Zustände des gesamten Atoms oder des gesamten Moleküls), nicht aber Zustände einzelner Elektronen. Letzteres ist unmöglich, da zwischen den Elektronen beträchtliche Kräfte der *Coulomb*-Abstoßung wirken. Wenn wir die Elektronenformel eines beliebigen Atoms be-

schreiben, z. B. die von Stickstoff als  $1 s^2, 2 s^2, 2 p^3$ , d. h. jedes Elektron durch seine Wellenfunktion charakterisieren (und ihm eine Anzahl von Quantenzahlen gegenüberstellen), so entfernen wir uns von einer strengen Beschreibung. Die so vorgenommene Approximation wird als *Einelektronennäherung* bezeichnet. Eine Einelektronen-Wellenfunktion nennt man *Spin-Orbital*. Häufig werden nur Einelektronenfunktionen betrachtet, die von  $r_i$  abhängen und die Spincharakteristika nicht explizit berücksichtigen. Solche Funktionen bezeichnet man als *Orbitale*. Wird ein atomares System betrachtet, so spricht man von *Atomorbitalen* (AO), und wenn Einelektronenfunktionen den Zustand von Elektronen im Molekül charakterisieren, von *Molekülorbitalen* (MO). In der modernen Quantenchemie dominiert die MO-Methode. Die zentrale Idee dieser Methode besteht darin, daß die Elektronen im Molekül in bestimmten MO untergebracht werden. Ähnlich wie im Atom erfolgt die Besetzung in Übereinstimmung mit dem *Pauli-Prinzip*. Die Auffüllung der MO geht nach ihrer zunehmenden Energie vor sich (*Aufbau-Prinzip*).

Gewöhnlich werden die MO als *Linearkombinationen von Atomorbitalen* (LCAO), die das System bilden, dargestellt, d. h. in folgender Form geschrieben:

$$\psi_i = \sum_{k=1} c_{ik} \varphi_k \quad (1)$$

$i$  Nummer des Molekülorbitals

$k$  Nummer der atomaren  $\varphi$ -Orbitale

$c_{ik}$  Entwicklungskoeffizienten, deren Quadrate ein Maß für die Anteile der einzelnen AO an dem  $i$ -ten MO sind

Eine derartige Darstellungsweise der MO basiert auf der Vorstellung, daß das Atom, welches durch eine bestimmte Anzahl von Orbitalen ausgedrückt wird, im Molekül seine Individualität beibehält.

Die vollständige  $N$ -Elektronenwellenfunktion des Moleküls wird in Form einer *Slater-Determinante*, die aus MO aufgebaut ist, dargestellt:

$$\psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \dots & \psi_1(x_N) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_2(x_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(x_1) & \psi_N(x_2) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2)$$

Was ist eine Determinante?

Die äußere Gestalt einer Determinante erinnert an eine Matrix<sup>1</sup>. Wie letztere wird auch sie in Form einer Tabelle geschrieben, die aus einigen Zahlen und Funktionen, in unserem Falle aus Molekülorbitalen, besteht. Im Gegensatz zu einer Matrix ist eine Determinante eine bestimmte Zahl oder Funktion, die durch die in ihr enthaltenen Größen (Zahlen oder Funktionen) ausgedrückt werden kann. Es sei z. B.  $A$  eine quadratische Matrix 2. Ordnung:

$$A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

$a, b, c, d$  Zahlen oder Funktionen

Als Determinante zweiter Ordnung, der die Matrix  $A$  entspricht, wird der Ausdruck

$$ad - cb$$

bezeichnet und durch folgendes Symbol gekennzeichnet:

$$\det A = \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - cb$$

Günstiger ist es, die Elemente der Matrix  $A$  durch ein und denselben Buchstaben zu bezeichnen. Dann unterscheidet man die Elemente durch ihre Indizes, wobei der erste Index die Nummer der Zeile, und der zweite Index die Nummer der Spalte ist:

---

1 Über Matrizen s. die in der Einleitung genannte Broschüre »Symmetrie in der Welt der Moleküle« sowie Literaturempfehlungen zu diesem Abschnitt. — Zur Schreibweise der Matrizen s. Anm. des Verlages S. 6.

$$\det A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}$$

Um die Determinante einer Matrix  $A$  mit einer Ordnung größer als zwei zu berechnen, geht man wie folgt vor. Man wählt eine beliebige Zeile (oder Spalte) aus, z. B. die erste, danach streicht man diese Zeile und die erste Spalte:

$$\begin{vmatrix} a_{22} & \dots & a_{2k} \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{i2} & \dots & a_{ik} \end{vmatrix}$$

Im Resultat verbleibt eine Determinante geringerer Ordnung. Sie wird als Unterdeterminante des Elementes bezeichnet, welches sich im Schnittpunkt der gestrichenen Zeile und Spalte befindet. In unserem Falle ist es die Unterdeterminante des Elementes  $a_{11}$ . Man bezeichnet sie mit  $A_{11}$ , wobei der erste Index die Nummer der gestrichenen Zeile und der zweite Index die Nummer der gestrichenen Spalte darstellt. Im weiteren multipliziert man das Element  $a_{11}$  mit seiner entsprechenden Unterdeterminante und dem Ausdruck  $(-1)^{1+1}$  — einer Vorzeichenregel, in der der Exponent die Summe aus dem gestrichenen Zeilen- und Spaltenindex ist:

$$(-1)^{1+1} a_{11} A_{11} = a_{11} A_{11}$$

Wenn wir diese Operation für das folgende Element der ersten Zeile  $a_{12}$  durchführen, so erhält man

$$(-1)^{1+2} a_{12} A_{12} = -a_{12} A_{12}$$

usw. für alle Elemente der ersten Zeile. Danach addiert man alle Ausdrücke:

$$a_{11} A_{11} - a_{12} A_{12} + a_{13} A_{13} - \dots + (-1)^{1+k} a_{1k} A_{1k}$$

Die erhaltene Summe wird als Entwicklung der Determinante nach den Elementen der ersten Zeile bezeichnet. Somit ergibt sich:

$$\det A = \sum_{i=1}^N (-1^{1+k} a_{1k} A_{1k})$$

Wenn die Ordnung der Unterdeterminante trotzdem noch hinreichend groß bleibt, so wird jede von ihnen auf ähnliche Weise berechnet, indem man sie nach einer beliebigen Zeile oder Spalte entwickelt. Zur Vereinfachung wird die Zeile (oder Spalte) ausgewählt, die die meisten Nullen enthält.

Wir vertauschen die Elektronen

Der Ausdruck der Mehrelektronenfunktion eines Moleküls in Form einer Determinante garantiert, daß das Antisymmetrie-Prinzip (*Pauli-Prinzip*), welches ein grundlegendes Prinzip der Quantenmechanik darstellt, berücksichtigt wird. Diesem Prinzip entsprechend muß eine  $N$ -Elektronenfunktion antisymmetrisch sein (d. h. sie muß das Vorzeichen wechseln), wenn Raum- und Spinvariable von zwei beliebigen Elektronen vertauscht werden:

$$\begin{aligned} \psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_N) = \\ - \psi(x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_i, \dots, x_N) \end{aligned}$$

Eben diese Eigenschaft weist die Gleichung (2) auf, da jede beliebige Determinante, bei der zwei Zeilen (oder zwei Spalten) vertauscht werden, ihr Vorzeichen ändert (Überprüfen Sie die Richtigkeit selbst an einer Determinante 2. Ordnung!).

Daraus folgt, daß sich in jedem molekularen Spin-Orbital nicht mehr als ein Elektron befinden kann und dementsprechend in jedem Molekülorbital nicht mehr als zwei Elektronen (mit entgegengesetztem Spin), anderenfalls sind in der Determinante (2) zwei Zeilen identisch. Eine Determinante mit zwei gleichen Zeilen (oder Spalten) ist jedoch immer gleich Null. Wenn die *Slater-Determinante* gleich Null ist, muß  $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0$  sein, d. h., das System kann sich nicht in einem solchen Zustand befinden.

In der MO-Methode wird eine vollständige ( $N$ -Elektronen) Wellenfunktion des Moleküls durch Einelektronenfunktionen, molekulare Spin-Orbitale, ausgedrückt. Diese molekule

laren Spin-Orbitale werden ihrerseits durch atomare Spin-Orbitale ausgedrückt. Im weiteren werden wir nur in der LCAO-Form geschriebene MO verwenden. Die Spin-Orbitale bleiben dabei unberücksichtigt. Dem *Pauli-Prinzip* trägt man einfach dadurch Rechnung, daß jedes MO mit nicht mehr als zwei Elektronen (antiparallelen Spins) besetzt wird.

1928 führte der englische Wissenschaftler *D. Hartree* eine Näherung ein. Diese wurde ein Jahr später vom sowjetischen Wissenschaftler *V. A. Fock* modifiziert, wodurch universellere Gleichungen erhalten wurden, die das Antisymmetrie-Prinzip berücksichtigen.

### Die *Roothaan*-Gleichung

Nach der Methode von *Fock* entwickelte der amerikanische Physiker *C. C. J. Roothaan* 1951 ein System nichtlinearer algebraischer Gleichungen für die Bestimmung der AO-Entwicklungskoeffizienten in Gleichung (1):

$$\sum_b (F_{ab} - \varepsilon_k S_{ab}) c_{bk} = 0 \quad (3)$$

Hierbei ist  $F_{ab}$  eine Größe, die den Energieanteil des Moleküls ausdrückt, der durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die Elektron-Kern-Wechselwirkung usw. hervorgerufen wird. Diese Größe hat eine recht komplizierte mathematische Struktur, weshalb sie hier nicht explizit angegeben ist.  $S_{ab}$  ist das Überlappungsintegral der Orbitale und  $\varepsilon_k$  die Energie des  $k$ -ten MO. Die Gleichung (3) heißt Säkulargleichung oder charakteristische Gleichung.

Stellt man aus den Entwicklungskoeffizienten des  $i$ -ten MO nach den entsprechenden AO die folgende Spalten-Matrix zusammen,

$$c_i = \begin{bmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \vdots \\ c_{ik} \end{bmatrix}$$

dann kann die Gleichung (1) einfach in der Form

$$\psi_i = \varphi c_i$$

geschrieben werden;  $\varphi$  ist die aus Atomorbitalen bestehende Zeile

$$\varphi = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_k).$$

Wenn alle Spalten  $c_i$  in die Matrix  $C$  der Ordnung  $m \times n$  ( $m$  Anzahl der AO,  $n$  Anzahl der MO) einbezogen werden, so kann Gleichung (1) in Form einer Matrixgleichung umgeschrieben werden:

$$\psi = \varphi C$$

$\psi$  – aus MO gebildete Zeile:

$$\psi = (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n)$$

Dann erhält man die *Roothaan*-Gleichung in Matrixform geschrieben

$$F C = S C \varepsilon \quad (4)$$

$F$  sogenannte *Fock*-Matrix, die aus den Elementen  $F_{ab}$  besteht  
 $S$  Überlappungsmatrix

$\varepsilon$  Matrix, deren Diagonalelemente die MO-Energie bestimmen, die anderen Elemente sind gleich Null

Die Lösung der *Roothaan*-Gleichung ist mit bedeutenden rechentechnischen Schwierigkeiten verbunden, wobei der Rechenaufwand mit der Vergrößerung der Basis wächst. In den letzten zwei Jahrzehnten entwickelten die Quantenchemiker eine große Anzahl von Näherungen, um Moleküle nach der *Roothaan*-Methode zu berechnen. Das Gleichungssystem (4) erwies sich jedoch als recht „widerspenstig“. Ungeachtet des Einfallsreichtums der Wissenschaftler und des bedeutenden Fortschritts in der Rechentechnik ist die praktische Anwendung der *Roothaan*-Methode stark durch die Größe der Molekülsysteme limitiert.

## Der Widerspenstigen Zähmung

Eine bedeutende Vereinfachung der Berechnungen kann dadurch erreicht werden, daß die *differentielle Überlappung* gleich Null gesetzt wird. Das Wesen dieser ZDO-Näherung (**Z**ero **D**ifferential **O**verlap) besteht darin, daß die Überlappung verschiedener AO  $\psi_i$  und  $\psi_j$  für ein beliebiges Element des Molekülvolumens  $d\tau$  gleich Null gesetzt wird.

$$\varphi_i \varphi_j d\tau = 0 \quad (i = j)$$

Somit werden alle Überlappungsintegrale Null:

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau = 0$$

Viele andere Integrale, auch viele der am schwierigsten zu berechnenden Integrale, entfallen. Die anfänglich nur postulierte ZDO-Näherung wurde später theoretisch begründet, wobei auch die Grenzen ihrer Anwendbarkeit abgesteckt wurden. Gegenwärtig existieren eine Vielzahl von ZDO-Varianten, die in der Quantenchemie angewendet werden.

## Der Preis der Genauigkeit

Mit der Einführung der ZDO-Näherung erreichte man eine wesentliche Vereinfachung der Berechnungen. Die Quantenchemiker bevorzugen die Verwendung semiempirischer Methoden, da die Mehrheit der rechentechnisch ungünstigen Integrale teilweise vernachlässigt und teilweise durch experimentell bestimmte Parameter (Ionisierungspotentiale der Orbitale, Elektronenaffinität usw.) ausgedrückt werden können. Eine günstige Anpassung empirischer Parameter kann den Verlust an Genauigkeit kompensieren, der durch die Einführung verschiedener Näherungen in das System der *Root-haan*-Methode bedingt ist.

Semiempirische Berechnungsmethoden sind auch heute noch wie vor eine der grundlegenden Quellen theoretischer Informationen über die Elektronenstruktur chemischer Ver-

bindungen. Die Popularität semiempirischer Methoden ergibt sich vor allem aus zwei Gründen.

*Erstens* erfordern nichtempirische Berechnungen einen großen Aufwand an Rechenzeit und folglich an Geld. Nach Aussage des französischen Wissenschaftlers *A. Veillard* müssen für die Berechnung eines siebenatomigen oktaedrischen Komplexes, der durch ein beliebiges Atom der ersten Übergangsperiode gebildet wird, ca.  $10^7$  Integrale bestimmt werden. Die Befriedigung, die ein Wissenschaftler durch solch eine Berechnung erfährt, würde etwa 1 Million französische Franc kosten.

*Zweitens* lassen semiempirische Methoden in der Regel leichter eine anschauliche Interpretation in solchen Begriffen zu, die dem Chemiker geläufig sind.

Bei aller Würdigung dieser Methoden, darf man ihre Nachteile nicht vergessen, die besonders darin bestehen, daß streng definierte Genauigkeitskriterien fehlen. Nach der Ansicht des englischen Wissenschaftlers *G. G. Hall* hat jeder Quantenchemiker »seine« semiempirische Methode, an die er glaubt, während er allen anderen Methoden mißtraut.

## 1.2. Die Schwierigkeiten einer einfachen Methode

Betrachten wir eine der einfachsten Varianten der MO-Methode — die MO-Methode nach *E. Hückel* (abgekürzt HMO). Obwohl sie sehr einfach ist (teilweise ist dieser Eindruck nur scheinbar), wird diese Methode mit ihren verschiedenen Varianten auch gegenwärtig häufig in der theoretischen Chemie angewandt. Man muß ein weiteres Mal die Unmöglichkeit unterstreichen, eine absolute Einteilung von Berechnungsmethoden in gute und schlechte vorzunehmen. Es hängt alles davon ab, was für ein System, welche seiner Eigenschaften und mit welcher Näherung man untersucht. In der Quantenchemie ist neben einer maximalen Genauigkeit der Berechnungen auch die Sorgfalt in der Auswahl der Näherungen wichtig. Sie sollten der gestellten Aufgabe möglichst adäquat sein. Hier ist es angebracht, die Worte des füh-

renden französischen Mathematikers *H. Poincaré* anzuführen: »Das Problem besteht nicht darin, wie die Antwort ist, sondern darin, wie die Frage lautet.«

### Die Hückel-Methode

In der HMO-Methode ist die *Fock*-Matrix (siehe Gleichung (4)) durch eine effektive Matrix  $H$  ersetzt, deren Elemente  $H_{kj}$  in expliziter Form nicht angegeben sind. Weiterhin wird jedes MO  $\psi_i$  aus  $N$  Valenz-AO der Atome des Moleküls gebildet, d. h. in der LCAO-Form geschrieben.

Bei der Herleitung der Säkulargleichung, die die Koeffizienten  $c_{ij}$  und die Orbitalenergien  $\varepsilon_i$  bestimmt, wird oft die ZDO-Näherung verwendet. Somit nehmen die Gleichungen der HMO-Methode folgende Form an:

$$\sum_{j=1}^{j=N} (H_{kj} - \varepsilon_i \delta_{kj}) c_{ij} = 0 \quad (5)$$

$$(k = 1, 2, \dots, N)$$

$$\delta_{kj} = \begin{cases} 0 & \text{für } k \neq j \\ 1 & \text{für } k = j \end{cases}$$

Die Gleichung (5) hat nichttriviale Lösungen unter der Bedingung, daß die Säkulardeterminante Null ist:

$$| H_{kj} - \varepsilon_i \delta_{kj} | = \begin{vmatrix} (H_{11} - \varepsilon_i) & H_{12} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & (H_{22} - \varepsilon_i) & \dots & H_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{N1} & H_{N2} & \dots & (H_{NN} - \varepsilon_i) \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

Die Matrixelemente  $H_{kj}$  in der HMO-Methode werden als Parameter betrachtet, die mit Hilfe experimenteller Daten bestimmt werden können.

## Die Gleichungen in Matrixform

Die Gleichungen (5) und (6) können durch Verwendung der Matrix-Schreibweise in einer einfacheren Form geschrieben werden. So hat die Gleichung (5) in der Matrix-Form folgendes Aussehen:

$$(H - \varepsilon_i I) c_i = 0 \quad (7)$$

$c_i$  Spaltenmatrix, die aus den Koeffizienten der AO gebildet wird

$H$  aus den Elementen  $H_{kj}$  gebildete Matrix

$I$  diagonale Einheitsmatrix

Die Gleichung (6) schreibt sich in Matrix-Form folgendermaßen:

$$|H - \varepsilon_i I| = 0 \quad (8)$$

## Wir berücksichtigen die Überlappung

Oft werden bei Berechnungen nach der *Hückel*-Methode die Überlappungsintegrale vernachlässigt. Man kann sie aber auch berücksichtigen. Dann wird die Form der Gleichungen (7) und (8) etwas komplizierter:

$$(H - \varepsilon_i S) c_i = 0 \quad (9)$$
$$|H - \varepsilon_i S| = 0$$

Die Berücksichtigung der Überlappungsintegrale verbessert jedoch in der Regel die Berechnungen nicht wesentlich.

## Ein Maximum an Einfachheit

Wenden wir uns deshalb erneut der einfachsten Variante der *Hückel*-Methode zu. Bisher erwähnten wir eine weitere vereinfachende Voraussetzung dieser Methode noch nicht: Der größte Teil der Matrixelemente aus Gleichung (6) wird gleich Null gesetzt. Es verbleiben nur die Diagonalelemente

$H_{ii}$ , *Coulomb*-Integrale genannt und mit  $\alpha_i$  bezeichnet, sowie die nichtdiagonalen Matrixelemente  $H_{ij}$  ( $i \neq j$ ), für die  $i$  und  $j$  zu Orbitalen *benachbarter chemisch gebundener Atome* gehören. Die nichtdiagonalen Matrixelemente  $H_{ij}$ , Resonanzintegrale genannt, sind durch das Symbol  $\beta_{ij}$  gekennzeichnet.

Das *Coulomb*-Integral  $\alpha_i$  charakterisiert die Atomorbitale  $\varphi_i$  und folglich das Atom, zu dem dieses Atomorbital gehört. Dabei ist  $\alpha < 0$ . Das Resonanzintegral  $\beta_{ij}$  charakterisiert die Atomorbitale  $\varphi_i$  und  $\varphi_j$ . Dabei ist für endliche Abstände  $\beta_{ij} < 0$ .

Die Gesamtenergie des Moleküls nach der HMO-Methode ist gleich der verdoppelten Summe der Orbitalenergien der besetzten Molekülorbitale:

$$E_{\text{ges.}} = 2 \sum_{\mu} \varepsilon_{\mu} \quad (10)$$

Der Faktor zwei drückt aus, daß ein molekulares System mit geschlossener Elektronenhülle betrachtet wird, d. h., in jedem besetzten MO befinden sich zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin.

Die Gleichung (10) ist offensichtlich nicht richtig, da sich in der Einelektronennäherung die Gesamtenergie nicht aus der Summe der Orbitalenergien ergibt, d. h.

$$E_{\text{ges.}} \neq 2 \sum_i \varepsilon_i$$

Die Gesamtenergie unterscheidet sich von dieser Summe um den Betrag der gemittelten Energie der Elektronenabstoßung. Dieser Nachteil der HMO-Methode schränkt natürlich zusammen mit anderen Unvollkommenheiten ihre Anwendbarkeit bei der quantitativen Interpretation der Elektronenstruktur der Moleküle ein. Für qualitative Folgerungen ist sie jedoch oft gut anwendbar.

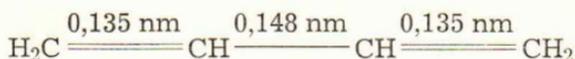
Besonders effektiv erwies sich die HMO-Methode bei der Untersuchung konjugierter und aromatischer Systeme.

## Besonderheiten konjugierter Systeme

Die Konjugation in Molekülen äußert sich in verschiedener Weise. Im allgemeinen werden Moleküle mit alternierenden Einfach- und Mehrfachbindungen, wie z. B. Butadien oder Benzen, als typische konjugierte Verbindungen angesehen. Diese Moleküle unterscheiden sich in der Regel durch eine Reihe von Besonderheiten, vor allem durch eine höhere thermodynamische Stabilität. Wenn man von erhöhter Stabilität konjugierter Systeme spricht, so vergleichen die Chemiker sie mit hypothetischen Systemen, die lokalisierte, nicht miteinander wechselwirkende Mehrfachbindungen enthalten. So ist die Energie, die bei der Aufspaltung einer Doppelbindung frei wird, in einem Butadienmolekül geringer als die frei werdende Energie bei Aufspaltung der Doppelbindung im Ethen. Die Verbrennungswärme von Butadien ist ebenfalls geringer als die Verbrennungswärme eines hypothetischen Systems mit isolierten Doppelbindungen, wenn auch nur um den geringen Wert von 14,7 kJ/mol. Für Benzen beträgt die entsprechende Differenz etwa 155 kJ/mol.

Somit ist eine Besonderheit konjugierter Systeme mit ihrem Energieinhalt verbunden. Die Energien von Butadien und Benzen sind niedriger als die Energien jener Moleküle, die durch die »klassischen« Formeln adäquat beschrieben werden.

Eine weitere Besonderheit konjugierter Systeme besteht in der charakteristischen Tendenz zur Angleichung der Bindungsabstände von Einfach- und Doppelbindungen. Der C—C-Bindungsabstand beträgt bei Ethan  $R_{C-C} = 0,154$  nm und bei Ethen  $R_{C=C} = 0,133$  nm. Demgegenüber wurden beim Butadien folgende C—C-Abstände gefunden:



Im Benzen ist der Bindungsabstand aller C—C-Bindungen gleich 0,1397 nm.

Andere charakteristische Merkmale konjugierter Moleküle sind: die Verschiebung des Absorptionsmaximums in den

UV-Spektren des Butadiens und anderer Polyene in das langwellige Spektralgebiet im Vergleich zu Ethen, die Verringerung der Ionisierungspotentiale usw. Alles das weist darauf hin, daß die Besonderheiten konjugierter Systeme durch die Wechselwirkung zwischen den Mehrfachbindungen hervorgerufen werden.

Allerdings weisen nicht alle formal konjugierten Systeme den genannten Komplex von Eigenschaften auf, wie im Abschnitt 4. gezeigt wird. Demzufolge ist es schwer, den Begriff der Konjugation klar zu definieren.

Die überwiegende Mehrheit theoretischer Konzeptionen in der Chemie ist mit einer bestimmten Näherung verbunden und jede Näherung ihrerseits mit der Einführung neuer Begriffe, deren physikalischer Sinn oft nicht ganz klar ist. Zu solchen Begriffen gehören die Elektronegativität, Aromatizität, Konjugation, Hybridisierung u. a. Die experimentell arbeitenden Chemiker geben diesen Begriffen vor allem einen empirischen Inhalt, dessen verschiedene Aspekte die theoretischen Chemiker mehr oder weniger überzeugend mit Hilfe bestimmter Modelle interpretieren.

### Die *Hückel*-Näherung

Eines der verbreitetsten Modelle ist das Modell des ungesättigten Moleküls, das auf der *Hückel-Näherung* basiert.<sup>1</sup> Die in konjugierten Systemen vorhandene Symmetrieebene, die mit der Ebene des Atomgerüsts des Moleküls zusammenfällt, erlaubt die MO in zwei orthogonale Gruppen einzuteilen, die symmetrischen MO ( $\sigma$ -MO) und die in der angegebene

---

1 Die *Hückel*-Näherung ist durch zwei drastische Annahmen gekennzeichnet: Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen wird völlig vernachlässigt, und man verwendet einen effektiven Ein-Elektronen-*Hamilton*-Operator. Von dieser Näherung gehen die *Hückel*-Methode (HMO) und die Erweiterte *Hückel*-Methode (EHT – Extended *Hückel* Theory) aus (s. auch Erklärung wichtiger Begriffe).

nen Symmetrieebene gespiegelten antisymmetrischen MO ( $\pi$ -MO). Hieraus resultiert die Idee, das  $\pi$ -Elektronensystem des Moleküls getrennt vom  $\sigma$ -Rumpf zu betrachten. In dieser  $\pi$ -Elektronen-Näherung werden nicht alle Valenzorbitale, sondern nur die  $\pi$ -Valenzorbitale betrachtet.

Dabei wird das  $\sigma$ -Bindungsgerüst als nicht polarisiert angesehen, und die ihm entsprechenden Orbitalenergien liegen tiefer als die des  $\pi$ -Systems. Nichtempirischen Berechnungen zufolge ist der  $\sigma$ -Rumpf jedoch weniger starr, als zunächst angenommen wurde. Die  $\sigma$ -Elektronen liefern einen entscheidenden Beitrag zur Energie und einen bedeutenden Beitrag zur Polarisierbarkeit konjugierter Systeme. Ungeachtet dessen genügt die  $\pi$ -Elektronennäherung, um eine ganze Reihe qualitativer und halbquantitativer Resultate zu erhalten. Man darf nur nicht vergessen, daß es sich um eine Näherung handelt.

### 1.3. Berechnungen ohne Computer

Betrachten wir nun einige Beispiele der Berechnung konjugierter Kohlenwasserstoffe nach der *Hückel*-Methode und in der *Hückel*-Näherung.

#### 1. Beispiel: Ethen

Im Ethen-Molekül sind zwei  $\pi$ -Elektronen vorhanden, die eine  $\pi$ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen bilden. Das entsprechende  $\pi$ -MO kann man als Linearkombination der beiden  $2p_{\pi}$ -AO der Kohlenstoffatome  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  darstellen.

$$\psi_i = c_{1i} \varphi_1 + c_{2i} \varphi_2$$

Um die Säkulargleichung aufschreiben zu können, müssen die Kohlenstoffatome im Ethenmolekül numeriert werden:



Danach wird die Determinante zusammengestellt, in der alle Diagonalelemente gleich  $(\alpha - \epsilon)$  sind. Die Nichtdiagonal-

elemente, die auf der Kreuzung der  $i$ -ten Zeilen und der  $j$ -ten Spalte stehen, nehmen entweder den Wert  $\beta$  oder 0 an, in Abhängigkeit davon, ob das  $i$ -te Atom mit dem  $j$ -ten Atom durch Einfach- oder Mehrfachbindung gebunden ist oder nicht. Dann kann man für Ethen folgende Säkulargleichung schreiben:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Nach Auflösung der Determinante erhält man:

$$(\alpha - \varepsilon)^2 - \beta^2 = 0$$

Diese Gleichung hat zwei Wurzeln:

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta$$

Nun kann man die Koeffizienten  $c_{1i}$  und  $c_{2i}$  bestimmen. In unserem Falle nimmt Gleichung (7) folgende Form an:

$$c_{1i}(\alpha - \varepsilon_i) + c_{2i}\beta = 0$$

Nach Einsetzen von  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  in diese Gleichung erhalten wir:

$$\text{für } \varepsilon_1 \quad c_{11} = c_{21} = c \quad \text{und} \quad \psi_1 = c(\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$\text{für } \varepsilon_2 \quad c_{12} = -c_{22} \quad \text{und} \quad \psi_2 = c(\varphi_1 - \varphi_2)$$

Unter Berücksichtigung der Normierungsbedingung für die Orbitale ist  $c = 1/\sqrt{2}$ . Somit werden die folgenden Beziehungen für die  $\pi$ -Orbitalenergien und die  $\pi$ -MO des Ethens erhalten:

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta \quad \psi_1 = 1/\sqrt{2}(\varphi_1 + \varphi_2) \quad \text{und}$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta \quad \psi_2 = 1/\sqrt{2}(\varphi_1 - \varphi_2)$$

Da die Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  negativ sind, entspricht dem Molekülorbital  $\varphi_1$  ein niedrigerer Energiezustand als dem Orbital  $\psi_2$ :  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ .

Im Bild 2 sind beide MO sowie die Quadrate der Wellenfunktionen dargestellt. An Hand dieses Bildes erkennt man,

daß für das Molekülorbital  $\psi_1$  eine große Elektronendichte zwischen den Kernen charakteristisch ist. Die Elektronendichte für  $\psi_2$  und deren Quadrat werden hingegen Null in einem zwischen den Kernen liegenden Punkt(knoten). Deshalb wird das  $\pi$ -MO  $\psi_1$  als *bindendes* und das  $\pi$ -MO  $\psi_2$  als *antibindendes Orbital* bezeichnet.

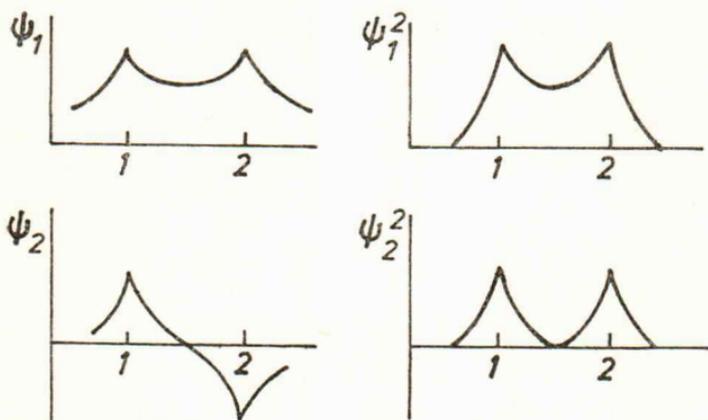
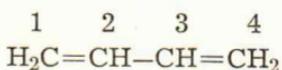


Bild 2. Wellenfunktionen und deren Quadrate für die  $\pi$ -MO des Ethens

## 2. Beispiel: Butadien

Für das Butadienmolekül



ergibt sich nach der HMO-Methode die folgende Säkulargleichung:

$$\begin{vmatrix} a - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & a - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & a - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & a - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

Aus Gründen der Zweckmäßigkeit führen wir die Bezeichnung ein:  $x = \frac{a - \varepsilon}{\beta}$

Dann nimmt Gleichung (11) die Form an:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Bei der Auflösung dieser Determinante ergibt sich die bi-quadratische Gleichung:

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

mit den Wurzeln

$$x_{1,2} = -\frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}$$

$$x_{3,4} = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}$$

Dementsprechend erhalten wir 4 Energieniveaus:

$$\begin{array}{l} \varepsilon_1 = a + 1,618 \beta \\ \varepsilon_2 = a + 0,618 \beta \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \end{array}} \right\} \text{Energie der bindenden } \pi\text{-MO}$$

$$\begin{array}{l} \varepsilon_3 = a - 0,618 \beta \\ \varepsilon_4 = a - 1,618 \beta \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \end{array}} \right\} \text{Energie der antibindenden } \pi\text{-MO}$$

Man kann nun die entsprechenden vier Molekülorbitale angeben:<sup>1</sup>

$$\psi_1 = 0,3717 \varphi_1 + 0,6015 \varphi_2 + 0,6015 \varphi_3 + 0,3717 \varphi_4$$

$$\psi_2 = 0,6015 \varphi_1 + 0,3717 \varphi_2 - 0,3717 \varphi_3 - 0,6015 \varphi_4$$

$$\psi_3 = 0,6015 \varphi_1 - 0,3717 \varphi_2 - 0,3717 \varphi_3 + 0,6015 \varphi_4$$

$$\psi_4 = 0,3717 \varphi_1 - 0,6015 \varphi_2 + 0,6015 \varphi_3 - 0,3717 \varphi_4$$

Wie im Bild 3 zu erkennen ist, hat das  $\pi$ -Orbital  $\psi_1$  keine Knoten und ist bindend. Das  $\pi$ -MO  $\psi_2$  mit einem Knoten bin-

1 Wenn ein Molekül bestimmte Symmetrieelemente besitzt, dann erfolgt die Berechnung und Klassifizierung der MO am günstigsten mit Hilfe der Gruppentheorie (s. dazu die Broschüre »Symmetrie in der Welt der Moleküle« vom gleichen Autor).

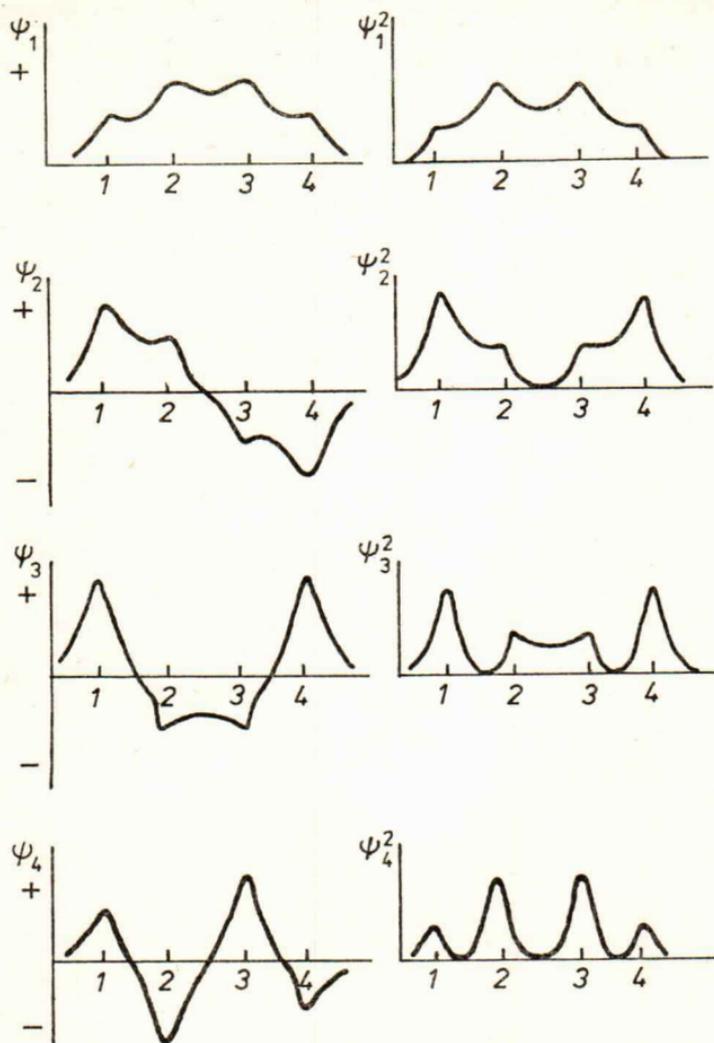


Bild 3. Wellenfunktionen und deren Quadrate für die  $\pi$ -MO des Butadiens

det die Atome C(1) mit C(2) und C(3) mit C(4) und »lockert« die Bindung zwischen den Atomen C(2) und C(3). Der bindende Charakter dieses MO ist schwächer gegenüber  $\psi_1$ . Das  $\pi$ -MO  $\psi_3$  ist schwach antibindend. Es wirkt nur auf die Bin-

dung zwischen C(2) und C(3) festigend. Das  $\pi$ -MO  $\psi_4$  lockert alle drei Bindungen – es ist ein antibindendes MO.

### Die Delokalisationsenergie

Für die quantitative Charakterisierung der Wechselwirkung von  $\pi$ -Bindungen in konjugierten Systemen wird oft der Begriff der Delokalisationsenergie (Resonanzenergie) verwendet. Sie wird folgendermaßen definiert:

*Die Delokalisationsenergie  $E_D$  ist die Differenz zwischen der gesamten  $\pi$ -Elektronenenergie einer konjugierten Verbindung ( $E_{\text{ges.}}^\pi$ ) und den Energien der gleichen, aber lokalisierten, d. h. isoliert gedachten  $\pi$ -Bindungen in dieser Verbindung ( $E_{\text{ges.}}^{\pi \text{ lok.}}$ ).<sup>1</sup>*

So werden für Butadien mit den vier  $\pi$ -Elektronen die beiden bindenden MO ( $\psi_1$  und  $\psi_2$ ) besetzt, und die gesamte  $\pi$ -Elektronenenergie ergibt sich zu:

$$E_{\text{ges.}}^\pi = 2(a + 1,618\beta) + 2(a + 0,618\beta) = 4a + 4,472\beta$$

Werden die  $\pi$ -Bindungen als nicht wechselwirkend angesehen, so ist  $E_{\text{ges.}}^{\pi \text{ lok.}}$  gleich der verdoppelten  $\pi$ -Elektronenenergie des Ethens, d. h.

$$E_{\text{ges.}}^{\pi \text{ lok.}} = 4a + 4\beta$$

Die Delokalisationsenergie beträgt damit  $0,472\beta$ . Da  $\beta < 0$  ist, führt die Delokalisationsenergie zu einer Verringerung der Gesamtenergie des Butadienmoleküls, d. h., sie trägt zu seiner Stabilisierung bei.

### Ein Polyen mit $N$ Kohlenstoffatomen

Im allgemeinen Fall hat die Säkulargleichung für ein Polyen mit  $N$  Kohlenstoffatomen mit einer nicht verzweigten Kohlenstoffkette  $[\text{CH}_2(\text{CH})_{N-2}\text{CH}_2]$  folgende Form:

---

1 Es gibt für die Delokalisierungsenergie auch andere Definitionen, auf die wir jedoch nicht näher eingehen werden.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \dots 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \dots 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \dots 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 \dots 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \dots x \end{vmatrix} = 0$$

Die Lösung wird durch die allgemeine Formel gegeben:

$$x_i = -2 \cos \left( \frac{i \pi}{N+1} \right) \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

oder

$$\varepsilon_i = a + 2 \beta \cos \left( \frac{i \pi}{N+1} \right)$$

Für die Entwicklungskoeffizienten der Atomorbitale im Ausdruck für das  $i$ -te MO gilt die allgemeine Formel:

$$c_{ik} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{k i \pi}{N+1} \quad (k = 1, 2, \dots, N)$$

### Cyclische Verbindungen

Betrachten wir nun im Rahmen der *Hückel*-Methode und der  $\pi$ -Elektronennäherung als charakteristischstes Beispiel für eine aromatische Verbindung das Benzenmolekül. Wenn wir bei der Aufstellung der Säkular determinante des Benzens ebenso vorgehen wie bei den vorangegangenen Beispielen, erhalten wir:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Die Auflösung der Determinante ergibt:

$$(x^2 - 1)^2 (x_2 - 4) = 0$$

und

$$x_{1,2} = \pm 2 \quad x_{3,4,5,6} = \pm 1$$

Dementsprechend erhalten wir sechs Werte für die Energie der  $\pi$ -MO<sup>1</sup>:

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta; \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha + \beta; \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \alpha - \beta \text{ und } \varepsilon_6 = \alpha - 2\beta$$

Im Grundzustand besetzen die sechs  $\pi$ -Elektronen des Benzennmoleküls die Niveaus  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  und  $\varepsilon_3$ , so daß  $E_{\text{ges.}}^{\pi}$  (Benzen) =  $6\alpha + 8\beta$  ist. Diese Größe unterscheidet sich um  $2\beta$  von der  $\pi$ -Elektronenenergie ( $6\alpha + 6\beta$ ) eines Systems mit drei lokalisierten  $\pi$ -Bindungen. Folglich ist  $E_D(\text{Benzen}) = 2\beta$ .

Oft wird die bei der Berechnung cyclischer Polyen-Systeme erhaltene Delokalisationsenergie mit der von isokonjugierten linearen Polyenen verglichen, z. B. Benzen mit Hexa-1,3,5-trien usw.

In allgemeiner Form kann man die Orbitalenergien monocyclischer Polyene folgendermaßen ausdrücken:

$$\varepsilon_i = \alpha + 2\beta \cos \frac{2i\pi}{N} \quad (12)$$

$$(i = 1, 2, \dots, N)$$

Durch Einsetzen der angegebenen Werte für  $i$  erhält man die  $\pi$ -Orbitalenergien des Systems.

### Cyclobutadien

Für das Cyclobutadien-Molekül ( $N = 4$ ) bekommt man mit Gleichung (12) folgende Resultate: Das Molekül hat ein bin-

---

1 Die Indizierung erfolgt nach steigenden  $\varepsilon$ -Werten und stimmt nicht mit der Indizierung von  $x$  überein.

dendes  $\pi$ -MO ( $\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$ ), das mit zwei Elektronen besetzt ist, zwei nichtbindende, mit je einem Elektron besetzte  $\pi$ -MO ( $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha$ ) und ein antibindendes unbesetztes  $\pi$ -MO ( $\varepsilon_4 = \alpha - 2\beta$ ).

Deshalb muß Cyclobutadien eine sehr instabile, reaktionsfähige Verbindung sein, was auch tatsächlich zutrifft.<sup>1</sup>

### Die Entdeckung *Willstätters*

Im Jahre 1911 stellte der deutsche Chemiker *R. Willstätter* aus dem Alkaloid Pseudopelletierin eine Substanz her, der er die Struktur eines Cyclooctetraens zuschrieb:



*Willstätter* zweifelte jedoch an der Richtigkeit der Formel, da entsprechend den theoretischen Vorstellungen zu Beginn unseres Jahrhunderts ein cyclisches Polyen »benzenähnliche« Eigenschaften aufweisen sollte, d. h. Substitutionsreaktionen leicht, Additionsreaktionen aber nur schwer eingehen. Die neue Verbindung verhielt sich jedoch gerade umgekehrt. Sie ging keine Substitutionsreaktionen ein, addierte aber z. B. Brom sehr leicht.

Erst nach 43 Jahren fand dieser Widerspruch seine Erklärung. Cyclooctatetraen weist keine aromatischen Eigenschaften auf. Das Molekül ist nicht eben gebaut, sondern hat die Form einer Wanne.



Außerdem kann das Molekül seine »Innenseite nach außen kehren«, wobei angenommen wird, daß es über eine ebene

<sup>1</sup> Tatsächlich wird der Grundzustand des Cyclobutadiens in der Einelektronen-Näherung nur ungenügend beschrieben. Nach ausführlicheren Berechnungen sollte er ein Singulett-Zustand sein.

Zwischenstruktur geschieht. Dabei konnte gezeigt werden, daß im ebenen Cyclooctatetraen kein Ausgleich der Bindungslängen vor sich geht, die Doppelbindungen ihre Individualität behalten. Auch ein eben gebautes Molekül wäre nicht aromatisch.

Im Abschnitt 4. werden wir uns der Frage zuwenden, wann ein System aromatische Eigenschaften aufweist und wann nicht. Zunächst betrachten wir jedoch noch ein sehr wichtiges Kriterium der Aromatizität — die Zahl der  $\pi$ -Elektronen cyclischer Polyene.

### Die Hückel-Regel

Bild 4 zeigt eine graphische Methode zur Bestimmung der relativen Lage der MO, die 1953 von A. Frost und B. Musulin angegeben wurde. In einen Kreis wird ein reguläres  $N$ -Eck so eingezeichnet, daß eine Ecke im untersten Punkt liegt. Jeder Ecke dieses Vielecks entspricht auf dem rechten Teil des Bildes ein  $\pi$ -MO. Dabei liegen die nichtbindenden MO ( $\epsilon = a$ ) auf einer horizontalen Geraden, die durch den Kreismittelpunkt verläuft.

In monocyclischen Kohlenwasserstoffen  $C_mH_m$  sind nach Verteilung aller  $m$   $\pi$ -Elektronen auf die energetisch niedrigsten MO nur dann alle bindenden MO besetzt, wenn die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen  $4n + 2$  (mit  $n = 0, 1, 2, \dots$ ) beträgt (s. Bild 4). Dieser Zusammenhang wird als Hückel-Regel bezeichnet. Daraus folgt, daß aromatische Monocyclen 2, 6, 10, ...  $\pi$ -Elektronen enthalten müssen, andererseits weder Cyclobutadien noch Cyclooctatetraen aromatische Systeme sein können, da sie  $4n$   $p_\pi$ -Elektronen aufweisen.

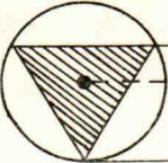
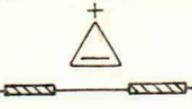
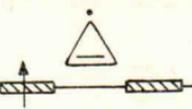
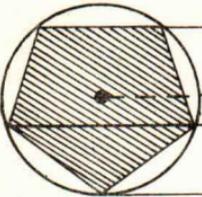
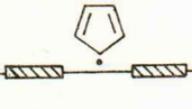
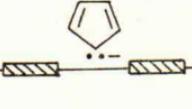
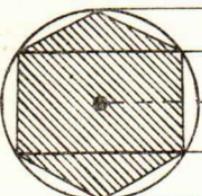
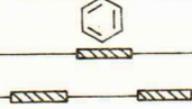
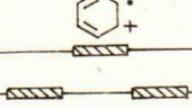
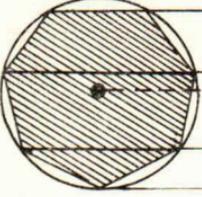
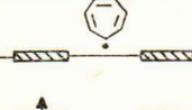
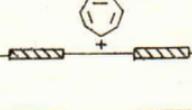
 <p>Cyclopropenyl</p>	 <p>Aromat</p>	 <p>Nichtaromat</p>
 <p>Cyclopentadienyl</p>	 <p>Nichtaromat</p>	 <p>Aromat</p>
 <p>Benzen</p>	 <p>Aromat</p>	 <p>Nichtaromat</p>
 <p>Cycloheptatrienyl</p>	 <p>Nichtaromat</p>	 <p>Aromat</p>

Bild 4. Bestimmung der MO-Energien cyclisch konjugierter Polyene nach A. Frost und B. Musulin

## Nichtbenzoide Aromaten

Aus der *Hückel*-Regel ergibt sich ferner, daß auch solche Systeme wie das Cyclopropenyl-Kation, Cyclopentadienyl-Anion, das Cycloheptatrienyl-Kation (auch als Tropyliumion bezeichnet) usw. aromatisch sind.

Interessant ist die Entdeckungsgeschichte der letzten beiden Ionen.  $C_5H_5^-$  wurde bereits 1901 entdeckt. Aber erst 50 Jahre später wurde man wieder darauf aufmerksam, als die erste Sandwich-Verbindung, das Ferrocen, synthetisiert wurde, das sich als eine benzenähnliche aromatische Verbindung erwies. Die Entdeckung des Tropyliumbromids durch *G. M. Merling* im Jahre 1891 wurde überhaupt nicht bemerkt. *Merling* hielt es für ein festes Isomeres des Dibromcycloheptadiens. Zu Beginn der 30er Jahre sagte *Hückel* (der die Arbeiten *Merlings* nicht kannte) seine Existenz voraus. Und erst 1954 wurde die «bewußte» Synthese von  $C_7H_7Br$  durch *W. v. E. Doering* und *L. H. Knox* vorgenommen.

Damit beenden wir vorläufig die Diskussion aromatischer Systeme und wenden uns wieder der *Hückel*-Methode zu.

## Die Bindungsordnung

In der Quantenchemie der Moleküle fanden viele Begriffe der klassischen Theorie der chemischen Bindung ihre weitere Verallgemeinerung und Entwicklung. Hier behandeln wir einen dieser Begriffe – die Bindungsordnung. Die Kenntnis der Koeffizienten  $c_{ij}$  in Gleichung (1) eröffnet die Möglichkeit, die  $\pi$ -Bindungsordnung zu bestimmen. Die Ordnung der  $\pi$ -Bindung zwischen den Atomen  $j$  und  $k$  wird nach folgender Formel berechnet:

$$p_{jk} = \sum_i^N g_i c_{ji} c_{ki} \quad (13)$$

$i$  Nummer des MO

$g_i = 0,1$  oder  $2$  Anzahl der Elektronen im  $i$ -ten MO

Als Beispiele geben wir die Moleküle Ethen und Butadien an. Für Ethen (s. Seite 28) gilt:

$$p_{12} = 2 : 1/\sqrt{2} \cdot 1/\sqrt{2} = 1$$

Für Butadien ist

$$p_{12} = p_{34} = 2 \cdot 0,3717 \cdot 0,6015 + 2 \cdot 0,6015 \cdot 0,3717 = 0,894$$

$$p_{23} = 2 \cdot 0,6015 \cdot 0,6015 + 2 \cdot 0,3717 \cdot (-0,3717) = 0,447$$

Die Ordnung der  $\sigma$ -Bindungen wird als eins angenommen, deshalb ist die vollständige Bindungsordnung ( $P_{jk}$ )

für Ethen:  $P_{12} = 2$

für Butadien:  $P_{12} = P_{34} = 1,894$  und  $P_{23} = 1,447$

Die  $\pi$ -Elektronendichte an einem Atom

Auf analoge Weise kann man, wenn die Entwicklungskoeffizienten der AO in Gleichung (1) bekannt sind, die  $\pi$ -Elektronendichte ( $q_j$ ) und die Ladung ( $Q_j$ ) am Atom  $j$  bestimmen. Das ist mit Hilfe folgender Gleichungen möglich:

$$q_j = \sum_{i=1}^N g_i c_{ji}^2 \quad (14)$$

$$Q_j = N - q_j \quad (15)$$

$N$  Anzahl der  $\pi$ -Elektronen, die das Atom  $j$  in das System einbringt

So erhalten wir z. B. für Butadien:

$$Q_1 = 1 - q_1 = 1 - (2 \cdot 0,3717^2 + 2 \cdot 0,6015^2) = 0 = Q_2$$

Die hier angegebenen Definitionen (13), (14) und (15) der Bindungsordnungen und der Atomladungen stammen von dem englischen Chemiker und Physiker *C. A. Coulson*. Von anderen Wissenschaftlern (*R. S. Mulliken*, *K. Ruedenberg*, *L. Pauling* u. a.) wurden zu unterschiedlichen Zeiten andere Definitionen dieser Größen vorgeschlagen. Wir führen diese Definitionen hier nicht an und vermerken lediglich, daß nach

einigen zusätzlichen Vereinfachungen alle zu den *Coulson*-Formeln führen.

Aus den Größen  $p_{jk}$  und  $q_j$  kann man eine Matrix zusammenstellen, deren Diagonalelemente  $q_j$  und die Nichtdiagonalelemente  $p_{jk}$  sind:

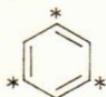
$$p = \begin{pmatrix} q_1 & p_{12} & \dots & p_{1N} \\ p_{21} & q_2 & \dots & p_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ p_{N1} & p_{N2} & \dots & q_N \end{pmatrix}$$

Nach *Coulson* wird sie Matrix der Ladungen und Bindungsordnungen genannt.

Eins, zwei – schon berechnet

Die Beschreibung der Elektronenstruktur von Kohlenwasserstoffen kann recht bequem geschehen, wenn man letztere in zwei Klassen einteilt: in alternierende und nichtalternierende Systeme.

Als alternierend bezeichnet man die Systeme, deren Atome mit »eins-zwei« abgezählt werden können, d. h., die Kohlenstoffatome können so in zwei Gruppen eingeteilt werden, daß jedes Atom der einen Gruppe unmittelbar nur mit Atomen der anderen Gruppe verbunden ist. Praktisch wird die Einteilung der Atome so vorgenommen, daß man in den graphischen Formeln jedes zweite Kohlenstoffatom mit einem Stern markiert, wobei markierte und nichtmarkierte Atome streng aufeinander folgen. Wenn dabei die markierten Atome nur mit nichtmarkierten verbunden sind, so ist das System alternierend, zum Beispiel:

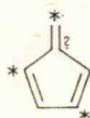


*Benzen*

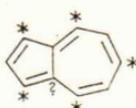


*Naphthalen*

Wenn eine solche Markierung der Atome nicht vorgenommen werden kann, dann ist das System nichtalternierend, zum Beispiel:



Fulven



Azulen

Alternierende Systeme enthalten keine ungeraden Ringe.

Die Einteilung der konjugierten Systeme in alternierende und nichtalternierende umfaßt Verbindungen sowohl mit gerader als auch mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen. Einige Eigenschaften gerader und ungerader alternierender Systeme können sich jedoch unterscheiden.

Für alternierende Systeme lassen sich eine Reihe bemerkenswerter Sätze ableiten. Der wichtigste von ihnen ist der ...

#### ... Satz von den Paareigenschaften

Eigentlich handelt es sich nicht nur um einen Satz, sondern um die Gesamtheit von einigen Sätzen, von denen wir folgende angeben wollen:

1. Die Orbitalenergien in geraden alternierenden Systemen bilden Paare:  $+\varepsilon_i$  und  $-\varepsilon_i$
2. In ungeraden alternierenden Systemen gibt es außer den paarweisen Niveaus mit den Energien  $\pm\varepsilon_i$  auch ein Niveau mit der Energie  $\alpha$ .

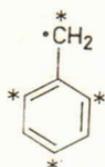
Manchmal wird  $\alpha$  als der Nullpunkt des Bezugssystems angenommen, und die Energie in  $\beta$ -Einheiten ausgedrückt. Dann sagt man, daß es in ungeraden alternierenden Systemen ein Nullniveau gibt ( $\varepsilon_0 = 0$ ), z. B. im Benzyl-Radikal (in  $\beta$ -Einheiten):

$$-\varepsilon_1 = \varepsilon_7 = -2,1010$$

$$-\varepsilon_2 = \varepsilon_6 = -1,2593$$

$$-\varepsilon_3 = \varepsilon_5 = -1$$

$$\varepsilon_4 \equiv \varepsilon_0 = 0$$



Das Orbital mit  $\varepsilon = \varepsilon_0$  wird gewöhnlich nichtbindendes MO genannt.

3. Wenn zwei MO ein Paar bilden und eines dieser Orbitale ( $\psi_i^+$ ) durch den Ausdruck bestimmt wird:

$$\psi_i^+ = \sum_j c_{ji}^* \varphi_j^* + \sum_k c_{ki}^{\circ} \varphi_k^{\circ}$$

wobei der Stern \* die gekennzeichneten AO und ihre Entwicklungskoeffizienten und der Kreis  $\circ$  die nichtmarkierten AO angibt, so kann das zweite MO ( $\psi_i^-$ ) aus dem ersten durch Vertauschen des Vorzeichens vor einer der beiden Summen erhalten werden:

$$\psi_i^- = \sum_j c_{ji}^* \varphi_j - \sum_k c_{ki}^{\circ} \varphi_k^{\circ}$$

oder

$$\psi_i^- = - \sum_j c_{ji}^* \varphi_j + \sum_k c_{ki}^{\circ} \varphi_k^{\circ}$$

4. Wenn ein alternierendes System ein einziges nichtbindendes MO aufweist, so läßt sich zeigen, daß die Anzahl der Atome in einer der alternierenden Gruppen um eins größer als in der anderen ist. Wenn die Atome der größeren Gruppe gekennzeichnet werden (\*), dann gilt:

$$\psi_0 = \sum_r c_{r0}^* \varphi_r^*$$

5. Die  $\pi$ -Elektronendichte  $q_i$  des Kohlenstoffatoms in neutralen alternierenden, geraden und ungeraden Systemen ist gleich eins.
6. In neutralen alternierenden Systemen ist die Bindungs-

ordnung zwischen zwei gekennzeichneten oder zwei nicht-gekennzeichneten Atomen gleich Null.

Wir haben nur einen kleinen Teil dessen dargelegt, was im Rahmen der *Hückel*-Methode über den Aufbau ungesättigter organischer Verbindungen gesagt werden kann. Daraus wird jedoch schon deutlich, wie nützlich diese einfache Methode für die qualitative Beschreibung einer großen Anzahl organischer Moleküle ist. In den letzten drei Jahrzehnten wurde eine neue Interpretation der HMO-Methode auf der Grundlage der Graphentheorie vorgenommen. Diesem Thema ist der folgende Abschnitt gewidmet.

---

## 2. Die Topologie der Valenzstriche

---

»Wenn wir den Weg mit strenger Konsequenz fortsetzen, so treten wir unwillkürlich in das Gebiet der Verteilung der chemischen Wechselwirkung ein, d. h., wir kommen zum chemischen Aufbau.«

A. M. Butlerov

Am Ende der 50er Jahre erhielt die *Hückel*-Methode eine neue Interpretation auf Grundlage der Graphentheorie. Seit dieser Zeit wurde sie besonders in der organischen Chemie populär. Im weiteren machen wir den Leser mit den grundlegenden Begriffen der Graphentheorie und ihrer Bezüge zur HMO bekannt.

### 2.1. Was ist ein Graph?

#### Intuitive Definition

Im Alltagsleben haben wir recht oft mit einem Graphen zu tun, z. B. wenn wir einen Stadtplan oder eine Karte der Eisenbahn- und Straßenverbindungen betrachten, wenn wir einen elektronischen Schaltplan studieren oder das Produktionssystem irgend eines Produktes zeichnen usw. Die einfachste Definition ist: *Ein Graph ist eine Menge von Punkten, die durch Linien verbunden sind.*

Die Punkte werden als *Knoten* und die Linien als *Kanten* des Graphen bezeichnet. Beispiele für Graphen sind im Bild 5 angegeben.

Als *Grad* (Valenz) eines Knotens wird die Anzahl der Kanten bezeichnet, die sich in diesem Knoten treffen. So ist der Grad des Knotens *A* (Bild 5a) gleich drei, der Grad des Knotens *C* auf dem gleichen Bild zwei usw. Ein isolierter Knoten hat den Grad 0 (s. Bild 5c, Knoten *F*), und ein endständiger

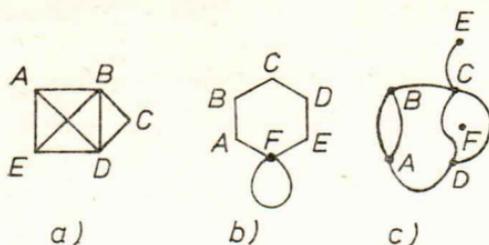


Bild 5. Beispiele für Graphen mit Knoten unterschiedlicher Valenz (Erläuterungen zu a) bis c) s. Text)

Punkt wird als Knoten mit dem Grad 1 bezeichnet (s. Bild 5c, Knoten E).

Wenn wir einen Graphen betrachten, der irgendeinem realen Objekt oder Prozeß entspricht, oder einfach einen Graphen als mathematisches Objekt, so interessieren uns seine metrischen Eigenschaften – die Form der Kante, ihre Länge, die genaue geometrische Lage der Knoten usw. – nicht. Uns ist etwas anderes wichtig: Wieviel Knoten und Kanten hat der Graph und auf welche Weise sind die Knoten verbunden? Wenn man zwei Graphen  $G_1$  und  $G_2$  untersucht und feststellt, daß zwischen den Mengen ihrer Knoten eine eindeutige Zuordnung besteht und zwar solcherart, daß die Anzahl der Kanten, die beliebige zwei Knoten in  $G_1$  verbinden, gleich der Anzahl der Kanten ist, die entsprechende Knoten in  $G_2$  verbinden, so nennt man solche Graphen *isomorph* (s. Bild 6).

Zwei Knoten A und B des Graphen G nennt man *benachbart*, wenn sie mit einer Kante AB verbunden sind. Dabei

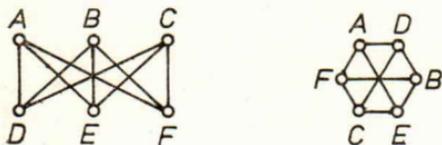


Bild 6. Zwei isomorphe Graphen

werden die Knoten  $A$  und  $B$  als *inzident* zu dieser Kante bezeichnet, und die Kante  $AB$  als *inzident* zu diesen Knoten.

Es kann sein, daß zwei Knoten durch mehrere Kanten verbunden sind. Dann werden diese Kanten als *Mehrfachkanten* (s. Bild 5c) bezeichnet. Eine Kante, die einen Knoten mit sich selbst verbindet, nennt man *Schleife* (Schlinge), (s. Bild 5b).

Oft wird ein Graph, der Schleifen und Mehrfachkanten enthält, als *Pseudograph* bezeichnet, und ein Graph, der mehrfache Kanten, aber keine Schlingen enthält, als *Multi-graph*. Ein Graph, der weder Schlingen noch Mehrfachkanten enthält, wird als *schlichter Graph* bezeichnet. Im weiteren werden wir noch mit anderen Typen von Graphen bekannt.

### Eine strengere Definition

Nun geben wir eine exaktere Definition des Graphen. Einen (endlichen!) Graphen  $G$  nennt man ein Paar  $[V, E]$ , das aus folgenden Objekten besteht:

1. einer endlichen, nichtleeren Menge  $V$ , die  $p$  Knoten enthält, und
2. einer Menge  $E$ , die  $q$  Kanten enthält, d. h.  $q$  ungeordnete Paare verschiedener Knoten aus  $V$ .

Ein Graph mit  $p$  Knoten und  $q$  Kanten wird als  $(p,q)$ -Graph bezeichnet. Gewöhnlich wird ein Graph anschaulich durch ein Diagramm dargestellt, das oft auch selbst als Graph bezeichnet wird.

### Teilgraph

Entfernt man aus dem Graphen  $G$  einige Knoten und Kanten, so ist das danach verbleibende Restgebilde ebenfalls ein Graph, der als *Teilgraph* des Graphen  $G$  bezeichnet wird. Eine genauere Definition ist die folgende: Als Teilgraph des

Graphen  $G$  wird ein Graph bezeichnet, dessen sämtliche Kanten und Knoten zu  $G$  gehören (s. Bild 7).

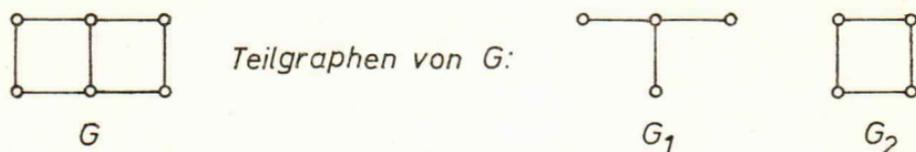


Bild 7. Ein Graph ( $G$ ) und zwei Teilgraphen ( $G_1$  und  $G_2$ )

### Wanderung über einen Graphen

Als Beispiel wählen wir den Graphen aus, der im Bild 8 dargestellt ist, und »wandern« über ihn dahin, wobei wir uns entlang der Kanten von einem Knoten zum anderen bewegen. Der Ausgangspunkt unserer Wanderung ist der Knoten  $v_1$ , der Endpunkt  $v_8$ . Die Folge von Knoten und Kanten  $v_1 e_1 v_2 e_2 \dots v_7 e_7 v_8$  heißt *Kantenfolge*  $(v_1, v_8)$ . Wenn wir wieder zum Ausgangspunkt zurückkehren, so ist die Kantenfolge in sich geschlossen. Eine in sich geschlossene Kantenfolge heißt *Zyklus* oder Kreis.

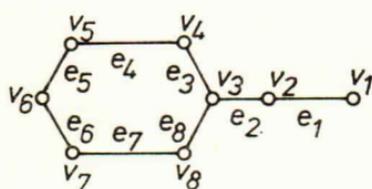


Bild 8. Gerichteter Graph

Ein *Kantenzug* ist eine Kantenfolge, die keine Kante zweimal enthält. Ein *Weg* ist ein Kantenzug, der keinen Knoten-

punkt zweimal enthält und dessen beide Endpunkte verschiedenen sind.<sup>1</sup>

Die Anzahl der Kanten des Weges wird als seine *Länge* bezeichnet. In unserem Beispiel der  $(v_1, v_8)$ -Kantenfolge ist ihre Länge gleich 7. Als *Abstand*  $d(v_i, v_k)$  zwischen den Knoten  $v_i$  und  $v_k$  des Graphen  $G$  wird die Länge des kürzesten Kantenzuges, der diese Knoten verbindet, bezeichnet.

Ein Graph heißt *zusammenhängend*, wenn für zwei beliebige seiner Knoten  $v_i$  und  $v_k$  ein Weg aus  $v_i$  nach  $v_k$  existiert, d. h., wenn man von  $v_i$  nach  $v_k$  gelangen kann, ohne ein und dieselbe Kante zweimal zu durchlaufen.

### Wälder und Bäume

Die Terminologie der Graphentheorie (die bisher noch nicht endgültig festliegt, obwohl die Theorie schon über 250 Jahre alt ist) ist oft aus dem Alltagsleben übernommen. Solche Begriffe wie Wald, Baum, Brücke, Landkarte, Turnier, Knoten erhielten in dieser Theorie eine zweite Bedeutung.

So wird z. B. ein kreisfreier Graph als *Wald* bezeichnet, und wenn ein solcher Graph zusammenhängend ist, als *Baum*. Im Bild 9 sind 4 Bäume dargestellt. Alle zusammen bilden einen nichtzusammenhängenden Graphen, d. h. einen Wald.

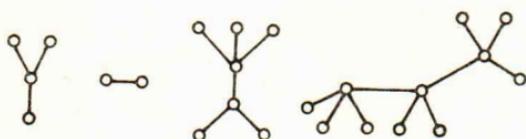


Bild 9. Ein nicht zusammenhängender und vier zusammenhängende nichtcyclische Graphen – ein »Wald« aus vier »Bäumen«

---

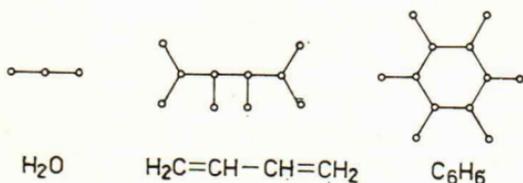
1 Nur im Falle eines geschlossenen Weges fallen Anfangs- und Endknoten zusammen.

## Moleküle und Graphen

Seit mehr als 100 Jahren stellen die Chemiker Moleküle mit Hilfe von Strukturformeln dar, d. h. mit Formeln, die (ohne besondere Vorkehrungen) weder Bindungslängen noch die Anzahl der Bindungen oder Valenzwinkel ausdrücken. Diese Formeln geben die metrischen Eigenschaften der Moleküle nicht wieder.

Vom mathematischen Gesichtspunkt ist eine solche Darstellung ein Graph. Manchmal spricht man auch von einem topologischen Graphen, und zwar in dem Sinne, in dem der Begriff »Topologie des Moleküls« ganz am Anfang der Broschüre verwendet wurde.

Die einzige Information, die die Strukturformeln uns geben, ist die Information über die Bindung oder Nichtbindung eines jeweiligen Atoms mit den übrigen (mit den Worten *Butlerovs* über »die Verteilung der chemischen Wechselwirkung«). Als die Chemiker begannen, sich der Graphentheorie zu bedienen, vereinfachten sie die Darstellungsweise der Moleküle gegenüber der klassischen Darstellung nach *Butlerov* noch weiter, denn ein topologischer Graph enthält im Gegensatz zur Strukturformel in der Regel keine Mehrfachkanten. Anschließend sind die topologischen Graphen einiger Moleküle dargestellt:



Häufig werden die C—H-Bindungen in organischen Molekülen vernachlässigt:



Wie im weiteren gezeigt wird, sind viele Eigenschaften der Moleküle durch die Form ihres topologischen Graphen determiniert, unabhängig von der Molekülgeometrie und der Natur der chemischen Bindung.

## 2.2. Graphen, Matrizen, Moleküle

Wir haben festgestellt, daß Moleküle mit Hilfe von Graphen dargestellt werden können. Um über diese an sich triviale Feststellung hinauszugehen, wenden wir uns wieder der mathematischen Graphentheorie zu und fragen: Kann man einen Graphen auch ohne eine Zeichnung darstellen, kann die Verbindung zwischen den Knoten eines Graphen auch ohne Punkte und Strecken, sondern mit Hilfe anderer mathematischer Objekte ausgedrückt werden?

Das ist möglich, und die dazu geeigneten Objekte sind Matrizen.

### Die topologische Matrix eines Moleküls

Es existieren einige Methoden, eine Verbindung zwischen Graphen und Matrizen herzustellen.

Wir wollen hier eine der einfachsten und bequemsten davon behandeln. Als wir das Molekül durch einen Graphen darstellten, interessierten wir uns nur für einen Aspekt seiner Struktur — ob zwei beliebige Atome miteinander chemisch gebunden sind oder nicht. Wenn eine beliebige kovalente Bindung durch eine Kante des Graphen ausgedrückt wird, so betrachten wir solche Eigenschaften wie Bindungslänge, Stärke der Bindung, Polarität, Richtung im Raum und Anzahl der Bindungen nicht.

Um den topologischen Graphen eines Moleküls mit Hilfe einer Matrix zu schreiben, werden zunächst die Knoten des Graphen (d. h. die Atome) anders nummeriert. Danach bildet man eine Matrix  $A$  mit den Elementen  $A_{ik}$ , wobei  $i$  und  $k$  die Nummern der Knoten (Atome) sind.

Wenn die Atome  $i$  und  $k$  chemisch gebunden, d. h. die Knoten  $i$  und  $k$  durch eine Kante verbunden sind, so ist  $A_{ik} = 1$ , anderenfalls ist  $A_{ik} = 0$ . Der Rang der Matrix  $A$  ist in diesem Falle gleich der Anzahl der Atome im Molekül ( $N$ ). Für die Diagonalelemente gilt  $A_{ii} = 0$ , d. h., ein Knoten ist nicht mit sich selbst verbunden, der Graph weist keine Schleifen auf. Eine solche Matrix wird gewöhnlich als *Kontaktmatrix* oder *topologische Matrix* bezeichnet. Als Beispiel ist die topologische Matrix des Styren-Moleküls angegeben (s. Bild 10).

### Von Knoten zu Knoten

Den Matrixelementen  $A_{ik}$  kann man im Rahmen der Graphentheorie folgende Bedeutung geben:  $A_{ik}$  ist die Anzahl der Wege der Einheitslänge zwischen den Knoten  $i$  und  $k$ . Dann ist das Produkt zweier Elemente der Matrix  $A$ ,  $A_{rj}A_{js}$  gleich 1, wenn der Knoten  $r$  mit dem Knoten  $j$  verbunden ist, und letzterer seinerseits mit  $s$ , d. h., zwischen  $r$  und  $s$  gibt es einen durch  $j$  verlaufenden Weg der Länge 2. Wenn kein solcher Weg existiert, so gilt  $A_{rj}A_{js} = 0$ .

Erhebt man die Matrix  $A$  ins Quadrat,

$$A A = A^2$$

dann ist das Element  $(A^2)_{rs}$  der Matrix  $A^2$  gleich:

$$(A^2)_{rs} = \sum_{j=1}^N A_{rj} A_{js}$$

Wie man sieht, drückt der rechte Teil dieser Gleichung die Anzahl aller Wege der Länge 2 aus, die einen Knoten  $r$  mit einem Knoten  $s$  verbinden. Dementsprechend ist  $(A^n)_{rs}$  die Anzahl aller Wege der Länge  $n$ , die zwischen  $r$  und  $s$  liegen.

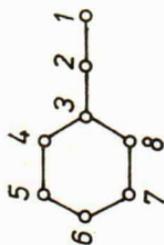
### Die ersten Enttäuschungen

Somit haben wir einen Zusammenhang zwischen dem topologischen Graphen eines Moleküls und seiner topologischen

Matrix hergestellt. Jedoch ist diese Beziehung leider nicht eindeutig, weil die Form der Matrix A von der Art der Nu-

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Topologische Matrix des Moleküls



Numerierter topologischer Graph des Moleküls



Strukturformel (ohne Wasserstoffatome)

Bild 10. Strukturformel (Kohlenstoffgerüst), gerichteter topologischer Graph und topologische Matrix des Styren-Moleküls

merierung der Atome des Moleküls abhängt. So entspricht z. B. der Standardnumerierung eines Graphen mit drei Knoten



die topologische Matrix

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

und der Numerierung



entspricht die andere Matrix

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

#### Auf der Suche nach Invarianten

Aus dem Voranstehenden ergibt sich die Frage, ob nicht noch andere Charakteristika eines Graphen (oder seiner topologischen Matrix) existieren, die nicht von der Art der Numerierung der Knoten abhängen. Solche invariante Charakteristika gibt es. Um sie jedoch zu erhalten, ist es notwendig, die Theorie etwas zu verfeinern.

Betrachten wir die folgende Gleichung:

$$A c_i = x_i c_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (16)$$

$c$  Spaltenmatrix, die aus  $N$  Werten  $c_{1i}, c_{2i}, \dots, c_{Ni}$  besteht. Ihre quantenchemische Bedeutung wird später geklärt.

$(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_N)$  Menge von Größen, deren physikalische Bedeutung noch geklärt wird.

Die Spaltenmatrix  $c_i$  wird als  $i$ -ter *Eigenvektor* der topologischen Matrix  $A$  bezeichnet und  $x_i$  als  $i$ -ter *Eigenwert* dieser Matrix. Die Gesamtheit der Eigenwerte der Matrix  $A$  heißt *Spektrum* des dieser Matrix entsprechenden Graphen.

Nun bildet man aus den Eigenvektoren  $c_i$  die Matrix

$$C = (c_1 c_2 \dots c_N)$$

Selbstverständlich hat die Matrix  $C$  nur in der angeführten Kurzform die Form einer Zeile. Tatsächlich ist  $C$  eine quadratische Matrix, da jedes ihrer Elemente  $c_i$  eine Spaltenmatrix ist. Mit Hilfe der Matrix  $C$  kann Gleichung (16) in folgender Form geschrieben werden:

$$A C = C X$$

$X$  – diagonale Matrix

$$X = \begin{pmatrix} x_1 & & 0 \\ & x_2 & \\ 0 & & \dots \\ & & & x_N \end{pmatrix}$$

### Die Grenzen des Graphenspektrums

Das Spektrum des Graphen weist eine bemerkenswerte Eigenschaft auf – *es hängt nicht von der Art der Numerierung der Knoten ab*. Außerdem besitzt das Spektrum noch eine wesentliche Eigenschaft: Wenn  $D_{\max}$  die maximale Valenz des Knoten eines Graphen ist, so gilt

$$-D_{\max} \leq x_i \leq +D_{\max}$$

Dabei muß  $x_i$  seine Maximalwerte nicht erreichen. Es verläßt jedoch nie das Intervall  $[-D_{\max} + D_{\max}]$ .

In der Regel sind die  $x_i$  nichtganzzahlige Größen (im Unterschied zu  $D_{\max}$ ). Einige Graphen besitzen aber ein ganzzahliges Spektrum (s. Bild 11 – in Klammern sind die  $x_i$ -Werte angegeben).

### Isospektrale Graphen

Obenstehend führten wir den Begriff des Spektrums eines Graphen ein, indem wir seine Invarianz gegenüber der Numerierung der Knoten unterstrichen haben. Dessen ungeachtet können nichtisomorphe Graphen manchmal ein und

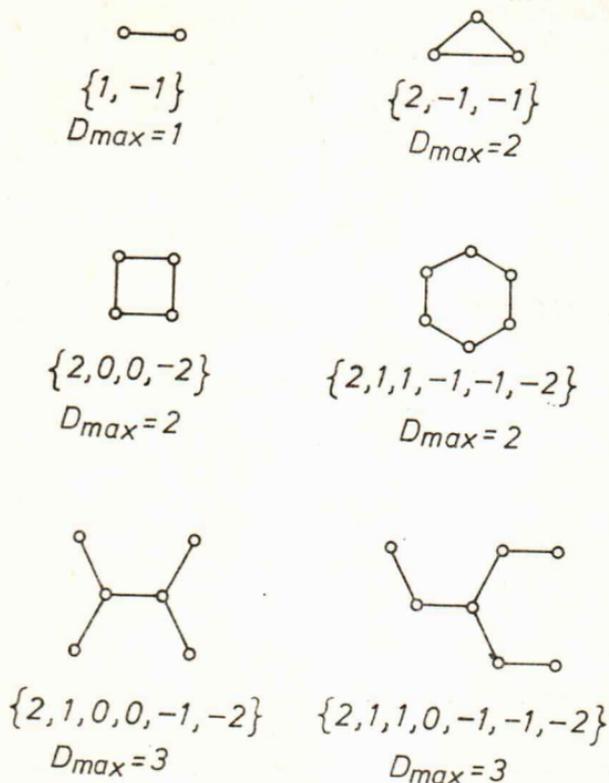


Bild 11. Graphen, ihre Spektren und maximale Knotenvalenz  $D_{max}$

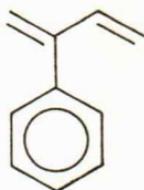
dasselbe Spektrum aufweisen. Derartige Graphen nennt man *isospektral* oder *cospektral*. Beispiele sind die Spektren der topologischen Graphen von 1,4-Divinylbenzen und 2-Phenylbutadien (s. Bild 12).

Wie wird das Spektrum eines Graphen bestimmt

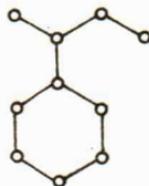
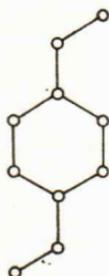
Wir schreiben Gleichung (16) in der Form:

$$(A - x_i I) c_i = 0 \quad (17)$$

Moleküle



ihre Graphen



Spektrum der Graphen

$$\{2,214; 1,675; 1,0; 1,0; 0,538; -0,538; -1,0; -1,0; -1,675; -2,214\}$$

Bild 12. Nichtisomorphe Moleküle mit isospektralen Graphen

$I$  Einheitsmatrix

$0$  Nullmatrix

Die Gleichung (17) hat eine nichttriviale Lösung, wenn die Bedingung erfüllt ist:

$$|A - x_i I| = 0 \quad (18)$$

Diese Säkulardeterminante ist nichts anderes als ein Polynom von  $x_i$ , das für den konkreten Graphen  $G$  charakteristisch ist. Sie wird deshalb auch *charakteristisches Polynom* des Graphen  $G$  genannt und durch das Symbol  $P_G(x)$  bezeichnet:

$$\begin{aligned}
 P_G(x) &= |A - xI| = a_0x^N + a_1x^{N-1} + \dots + a_N = \\
 &= \sum_{n=0}^N a_N x^{N-n} = 0
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

Die Gleichung (18) kann man nun durch folgende Gleichung ersetzen:

$$P_G(x) = \sum_{n=0}^N a_N x^{N-n} = 0$$

Wir erhalten eine algebraische Gleichung der  $N$ -ten Potenz, die nach dem Fundamentalsatz der Algebra  $N$  Wurzeln hat. Es ist oft nicht so wichtig, die eigentlichen Wurzeln zu berechnen. Es genügt, sich über den Charakter der Wurzeln klar zu werden (z. B. zu klären, wieviel positive und negative Wurzeln vorliegen). Dazu müssen die Koeffizienten des charakteristischen Polynoms bestimmt werden.

#### Der Satz von *Sachs*

In den Jahren 1962 bis 1964 schlug der Mathematiker *H. Sachs* eine originelle Methode zur Bestimmung der Koeffizienten des charakteristischen Polynoms vor. Seine Methode besteht in folgendem. Angenommen, ein Molekül kann durch folgenden Graphen dargestellt werden:



Zerlegt man diesen Graphen in Teilgraphen, deren Komponenten entweder Zyklen oder Fragmente der Art  $\circ - \circ$  sind, dann nennt man solche Teilgraphen *Sachs-Graphen*.

In dem betrachteten Fall kann man aus dem Graphen nach dem folgenden Beispiel 5 *Sachs-Graphen* bilden (s. Bild 13):

Für das Weitere muß man wissen:

- a) Wieviel Komponenten enthält der betrachtete *Sachs-Graph* ( $c(s)$ ) insgesamt und

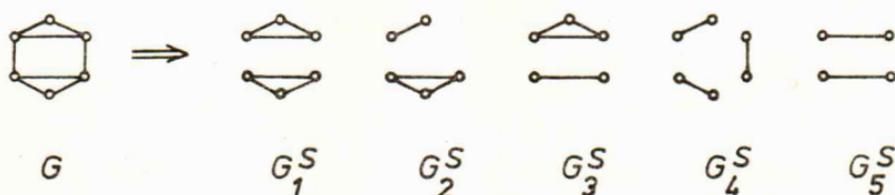


Bild 13. Zerlegung des Graphen  $G$  in 5 Sachs-Graphen

b) wieviel zyklische Komponenten ( $r(s)$ ) sind in ihm enthalten?

Die Anzahl  $c(s)$  und  $r(s)$  ist nicht schwer zu bestimmen. So ergibt sich für den Graphen  $G_2^S$   $c(s) = 2$  und  $r(s) = 1$  (s. Bild 13). Nun kann der Satz von Sachs formuliert werden:

*Die Koeffizienten des charakteristischen Polynoms eines Graphen  $G$  können nach der folgenden Formel erhalten werden:*

$$a_0 = 1$$

$$a_n = \sum_{S \in S_n} (-1)^{c(S)} 2^{r(S)} \quad (1 \leq n \leq N) \quad (20)$$

$S_n$  Menge aller Sachs-Graphen mit  $n$  Knoten, wobei über alle Sachs-Graphen mit  $n$  Knoten summiert wird. Wenn  $S_n$  eine leere Menge ist, so ist  $a_n = 0$ .

An einigen Beispielen wollen wir diesen Satz verdeutlichen. Wir beginnen mit einem einfachen »zweiatomigen« Graphen ( $N = 2$ ) der Form:  $\overset{\circ}{\text{---}}\overset{\circ}{\text{---}}$   
 $G$

Dieser Graph ist selbst ein Sachs-Graph, der sich nicht in andere Sachs-Graphen zerlegen läßt. Es ist klar, daß  $S_1$  eine leere Menge ist, da keine Sachs-Graphen mit einem Knoten existieren, daher ist  $a_1 = 0$ . Entsprechend der Definition des Sachs-Graphen wird  $S_1$  immer eine leere Menge sein und folglich gilt immer:  $a_1 = 0$ .

Weiterhin gilt  $S_2 = \overset{\circ}{\text{---}}\overset{\circ}{\text{---}}$ , d. h., es existiert ein Sachs-Graph mit zwei Knoten, der aus einer Komponente besteht und keine Zyklen enthält. Deshalb ist  $c(s) = 1$ ,  $r(s) = 0$  und  $a_2 = (-1)^1 2^0 = -1$ . Daraus ergibt sich für das charakteristische Polynom die Form (s. Gleichungen (19) und (20)):

$$P_G = a_0x^2 + a_1x + a_2 = x^2 - 1$$

Ein anderes Beispiel ( $N = 4$ ):



Diesem Graphen entsprechen *Sachs*-Graphen mit folgenden Indizes  $c(s)$  und  $r(s)$ :

$$S_2: \left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \right\}, \left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ / \\ \text{---} \end{array} \right\}, \left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ \backslash \\ \text{---} \end{array} \right\}, \left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \quad c(s)=1, r(s)=0$$

$$S_3: \left\{ \begin{array}{c} \text{---} \\ / \backslash \\ \text{---} \end{array} \right\} \quad c(s)=1, r(s)=1$$

$$S_4: \left\{ \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \right\} \quad c(s)=2, r(s)=0$$

Dann folgt nach dem Satz von *Sachs*:

$$a_2 = (-1)^1 2^0 + (-1)^1 2^0 + (-1)^1 2^0 + (-1)^1 2^0 = -4$$

$$a_3 = (-1)^1 2^1 = -2$$

$$a_4 = (-1)^2 2^0 = 1$$

$$P_G(x) = x^4 - 4x^2 - 2x + 1$$

Für große Moleküle und die entsprechenden komplizierten Graphen ist die Methode von *Sachs* nicht sehr bequem. Deshalb wurden andere Methoden zur Bestimmung der Koeffizienten des charakteristischen Polynoms vorgeschlagen. Ungeachtet dessen erfuhr diese Methode eine relativ weite Verbreitung.

### Folgerungen aus dem Satz von *Sachs*

Aus dem Satz von *Sachs* kann man eine Reihe interessanter Schlüsse ziehen. Die *erste Folgerung* haben wir bereits erhalten<sup>1</sup>:

$$a_1 = 0$$

1 Im Falle von Verbindungen, die Heteroatome enthalten, wird  $S_1$  eine nichtleere Menge und  $a_1 \neq 0$ .

*Zweite Folgerung:* Die Summe der Wurzeln des charakteristischen Polynoms, d. h., die Summe der Eigenwerte der topologischen Matrix des Moleküls, ist gleich Null<sup>1</sup>:

$$x_1 + x_2 + \dots + x_N = 0$$

*Dritte Folgerung:* Die Summe der Quadrate des charakteristischen Polynoms ist gleich  $-2a_2$ :

$$x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2 = -2a_2$$

*Vierte Folgerung:* Die Summe der dritten Potenzen der Wurzeln des charakteristischen Polynoms ist gleich  $(-3)a_3$ :

$$x_1^3 + x_2^3 + \dots + x_N^3 = -3a_3$$

*Fünfte Folgerung:* Die Zahl der Sachs-Graphen der Form  $\circ - \circ$  ist gleich der Zahl  $\nu$  der Kanten im Ausgangsgraphen  $G$ . Hieraus folgt  $a_2 = -\nu$ .

*Sechste Folgerung:*  $a_3 = -2n_3$  ( $n_3$  Anzahl der dreigliedrigen Zyklen im Ausgangsgraphen  $G$ ).

Alle diese Folgerungen sind unschwer zu beweisen. Außerdem kann man aus ihnen neue Folgerungen herleiten, z. B.

$$x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2 = 2\nu$$

$$x_1^3 + x_2^3 + \dots + x_N^3 = 6n_3$$

Die Anzahl der Folgerungen kann noch größer werden, da bei der Untersuchung algebraischer Gleichungen die Mathematiker eine große Zahl von Sätzen bewiesen haben, die es erlauben, Aussagen über ihre Wurzeln zu erhalten, ohne die eigentlichen Gleichungen zu lösen, wenn nur ihre Koeffizienten bekannt sind.

Nun wollen wir erst einmal die Graphentheorie und die Algebra verlassen und zur Chemie zurückkehren, um zu zei-

---

1 Die Summe der Eigenwerte einer Matrix, bei der alle Diagonalelemente Null sind, beträgt immer Null.

gen, welche Beziehung das Dargelegte zur Theorie des Molekülaufbaues hat.

### 2. 3. Zwei Zugänge zu einem Problem

Topologische Orbitale . . .

Wahrscheinlich haben aufmerksame Leser schon den engen Zusammenhang zwischen der Graphentheorie und der *Hückel*-Methode bemerkt. In der Tat existiert in der Quantenchemie eine große Klasse von Aufgaben, bei denen der *Hamilton*-Operator des Moleküls in Matrixform als eindeutige Funktion der topologischen Matrix des Moleküls geschrieben werden kann:

$$H = H(A)$$

Im einfachsten Fall, bei der *Hückel*-Methode, hat diese Abhängigkeit folgende Form:

$$H = \alpha I + \beta A \quad (21)$$

$\alpha$  *Coulomb*-Integral

$\beta$  Resonanzintegral

Unter Berücksichtigung der Gleichung (21) kann man zwei Eigenwertgleichungen aufstellen, die Gleichung der *Hückel*-Methode (9) und die Gleichung (16), die das Spektrum des topologischen Graphen des Moleküls bestimmt:

$$H c_i = S c_i \varepsilon_i \quad \text{und}$$

$$A c_i = c_i x_i$$

Vor allem ist zu bemerken, daß für einige Formen der Matrix  $S$  (wie im weiteren gezeigt wird) die Eigenvektoren  $c_i$  der topologischen Matrix des Moleküls mit den Eigenvektoren der *Hückel*-Methode vollkommen identisch sind, d. h. mit den Mengen aller Koeffizienten, die die Molekülorbitale bestimmen.

Die Identität der Eigenvektoren der topologischen Matrix und der *Hückel*-MO ergibt sich daraus, daß  $H$  und  $A$  kommutieren.

Deshalb werden die MO der *Hückel*-Methode als *topologische Orbitale* bezeichnet.

... und ihre Energie

Man kann die Überlappungsmatrix  $S$  in der Form schreiben:

$$S = I + \sigma A \quad (22)$$

$\sigma$  Überlappungsintegral

Dieser Schreibweise liegt die folgende Annahme zugrunde. Wenn die Atome miteinander kovalent gebunden sind, so überlappen sich ihre Orbitale, und die Überlappungsintegrale haben immer ein- und denselben Wert  $\sigma$ . Wenn aber die Atome nicht miteinander gebunden sind, so werden ihre Orbitale als nichtüberlappend angesehen, und die entsprechenden Elemente der Matrix  $S$  sind gleich Null. Weiterhin folgt aus der Normierungsbedingung, daß die Diagonalelemente gleich 1 sind. Wie man sieht, ist die durch Gleichung (22) gegebene Matrix  $S$  vollkommen topologisch.

Wenn man den Ausdruck (21) für  $H$  und (22) für  $S$  in die *Hückel*-Gleichung (9) einsetzt, erhält man:

$$(H - \varepsilon_i S) c_i = (\alpha I + \beta A - \varepsilon_i I - \varepsilon_i \sigma A) c_i = 0$$

oder unter Berücksichtigung von  $A c_i = c_i x_i$  und  $I c_i = c_i I = c_i$  (Eigenschaft der Einheitsmatrix):

$$(\alpha + \beta x_i - \varepsilon_i c_i = 0 - \varepsilon_i \sigma x_i)$$

Hieraus resultiert nach Nullsetzen des Klammerausdrucks:

$$\varepsilon_i = \frac{\alpha + \beta x_i}{1 + \sigma x_i}$$

Man hat somit die Orbitalenergien der einfachen MO-Methode durch die Eigenwerte der topologischen Matrix ausgedrückt. Wenn man zur einfachsten Variante der *Hückel*-Me-

thode übergeht, d. h. die ZDO-Näherung ( $\sigma = 0$ ) einführt, erhält man:

$$\varepsilon_i = \alpha + \beta x_i$$

In dieser einfachsten Variante der HMO-Methode verwendet man den Wert  $\alpha$  oft als Nullpunkt und  $\beta$  als Einheit der Energie:

$$\varepsilon_i = x_i$$

Damit erklärt sich die Bedeutung der Eigenwerte der topologischen Matrix des Moleküls. Diese Werte (in  $\beta$ -Einheiten) fallen mit den Orbitalenergien der HMO-Methode zusammen. *Mit anderen Worten: die mit der Hückel-Methode bestimmten MO-Energien sind nur durch die Topologie des Moleküls bedingt.*

Man unterteilt die Hückel-MO in Abhängigkeit vom Vorzeichen der entsprechenden Orbitalenergien in 3 Typen: in bindende, antibindende und nichtbindende MO. MO, denen Werte  $x_i > 0$  entsprechen, nennt man bindend, MO mit  $x_i < 0$  antibindend und MO mit  $x_i = 0$  nichtbindend.

Die Methoden der Graphentheorie haben eine breite Anwendung in der Theorie konjugierter Systeme gefunden. Das ist nicht verwunderlich, denn gerade auf diesem Gebiet wurde die HMO-Methode am meisten angewandt. In den folgenden Abschnitten wollen wir einige interessante Resultate behandeln, die in der topologischen Theorie konjugierter und aromatischer Systeme erhalten wurden.

---

### 3. Die Graphen konjugierter Moleküle

---

*»In den Resultaten, die durch gründliche und lange Arbeit der Chemiker erhalten wurden, ist ein unschätzbare algebräischer Reichtum verborgen.«*

*J. J. Sylvester*

In diesem Abschnitt wollen wir über einige der wesentlichsten Resultate berichten, die in der Theorie der konjugierten organischen Moleküle mit Hilfe der Graphentheorie erhalten wurden.

#### 3.1. Gefärbte Graphen

Wie färbt man einen Graphen?

Im Abschnitt 1. haben wir konjugierte Systeme in zwei Klassen eingeteilt, in alternierende und nichtalternierende Systeme. Eine solche Einteilung basiert auf der Betrachtung der topologischen Eigenschaften der Moleküle. In der Tat berücksichtigt man keine metrischen Eigenschaften, wenn man ein System als alternierend bezeichnet, sondern konzentriert sich ausschließlich auf die Art der Wechselbeziehung zwischen den Atomen. In alternierenden Systemen lassen sich die konjugierten Atome in zwei Gruppen einteilen und zwar so, daß jedes Atom nur mit Atomen der anderen Gruppe verbunden ist. In nichtalternierenden Systemen ist das nicht möglich. Um eine solche Klassifizierung in der Sprache der Graphentheorie zu formulieren, muß man die Knoten der Graphen markieren, z. B. färben. Dann dürfen in alternierenden Systemen gleich gefärbte Knoten nicht durch eine Kante verbunden sein. Die Aufgabe der Färbung eines Graphen mit einer beliebigen Anzahl Farben, wobei benachbarte

Knoten unterschiedlich gefärbt sein sollen, ist im allgemeinen außerordentlich schwierig. Für einige Einzelfälle hat man eine Lösung gefunden. Uns wird nur das Zweifarben-Problem interessieren.<sup>1</sup>

Ein Graph, der mit zwei Farben gefärbt werden kann, heißt *paar* oder *bichromatisch*. Im folgenden werden wir die mit der einen Farbe gekennzeichneten Knoten des topologischen Graphen eines Moleküls durch Sterne kennzeichnen, während die mit der zweiten Farbe markierten Knoten durch Kreise dargestellt sind, d. h., wir behalten die im Abschnitt 1. eingeführten Bezeichnungen bei.

Im Bild 14 sind Beispiele von paaren und nichtpaaren Graphen angegeben. Erstere entsprechen alternierenden, die zweiten nichtalternierenden Systemen.

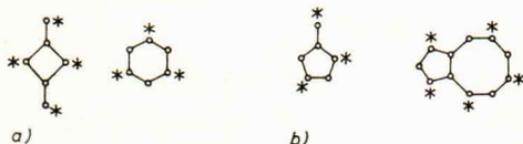


Bild 14. Beispiele für

- a) paare Graphen,
- b) nichtpaare Graphen

### Kriterium für paare Graphen

Im Bild 14 erkennt man, daß den abgebildeten paaren Graphen Teilgraphen entsprechen, die entweder keine Zyklen oder nur Zyklen mit einer geraden Anzahl von Knoten enthalten. Diese Beobachtung läßt sich verallgemeinern und durch folgenden Satz beweisen:

---

1 Im Prinzip können alle topologischen Graphen von organischen Molekülen mit drei Farben gefärbt werden.

Ein Graph ist nur dann paar, wenn er keine ungeraden Kreise als Teilgraphen enthält.

Die topologische Matrix eines paaeren Graphen

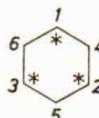
Paare Graphen besitzen ebenso wie die ihnen entsprechenden alternierenden Systeme eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaften. So kann man z. B. ihre Knoten immer so nummerieren, daß sich die topologische Matrix vereinfacht und Blockform annimmt:

$$A = \begin{pmatrix} O & B \\ B & O \end{pmatrix} \quad (23)$$

$B$  Matrix, die ein Block der Matrix  $A$  ist

$B$  transponierte Matrix, die aus  $B$  nach Vertauschen der Zeilen und Spalten erhalten wird:  $B_{ik} \rightarrow B_{ki}$ .

Beispielsweise nimmt die topologische Matrix des Benzennmoleküls bei entsprechender Numerierung der Atome (zuerst nummeriert man die gekennzeichneten, dann die nicht-gekennzeichneten Atome) die folgende Form an:



$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Und wieder der Satz vom paaeren Graphen

Wie sieht das charakteristische Polynom eines paaeren Graphen aus? Wenn man sich an den Satz von *Sachs* erinnert, kann man für  $P_G(x)$  den Ausdruck schreiben:

$$P_G(x) = x^N + a_2x^{N-2} + a_4x^{N-4} + \dots$$

(Da ein paarer Graph keine Teilgraphen mit ungeraden Zyklen besitzt, ist die Menge der Sachs-Graphen  $S_n$  für ungerade  $n$  leer und  $a_n = 0$ .)

Deshalb gilt, wenn  $N$  eine gerade Zahl ist:

$$P_G(-x) = P_G(x)$$

und für ungerade  $N$

$$P_G(-x) = -P_G(x)$$

Für beide Fälle gilt, daß, wenn  $x_i$  eine Wurzel des charakteristischen Polynoms ist,

$$P_G(x_i) \equiv 0$$

$(-x_i)$  ebenfalls eine Wurzel ist.

Außerdem existiert für ungerade  $N$  (ungerade alternierende Systeme) mindestens eine Wurzel mit dem Wert Null ( $x_i = 0$ ).

Vergleicht man die erhaltenen Schlußfolgerungen mit den Darlegungen im Abschnitt 2., dann sieht man, daß sie nichts anderes besagen als der Satz vom paaren Graphen, ausgedrückt durch das charakteristische Polynom.

Führt man die Erörterung weiter, so kann man zeigen, daß die Eigenvektoren der topologischen Matrix des Moleküls, die bindenden MO entsprechen, folgende Form haben:

$$c_i^{\text{bind.}} = \begin{pmatrix} c_{1i}^* \\ c_{2i}^* \\ \vdots \\ c_{pi}^* \\ c_{p+1i}^{\circ} \\ \vdots \\ c_{p+qi}^{\circ} \end{pmatrix}$$

(Die Knoten  $1, 2, \dots, p$  sind mit einem Stern gekennzeichnet, die Knoten  $p+1, \dots, p+q = N$  nicht.)

Für antibindende MO gilt:

$$c_k^{\text{antibind.}} = \begin{pmatrix} c_{1k}^* \\ c_{2k}^* \\ \vdots \\ c_{pk}^* \\ -c_{p+1i}^0 \\ \vdots \\ -c_{p+qi}^0 \end{pmatrix}$$

und für nichtbindende MO (vgl. mit dem oben angeführten vierten Merkmal für paare Graphen)

$$c_l^{\text{nichtbind.}} = \begin{pmatrix} c_{1l}^* \\ \vdots \\ c_{pl}^* \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c^* \\ 0 \end{pmatrix} \quad (24)$$

Die vollständige Matrix der Entwicklungskoeffizienten der AO (wenn nichtbindende MO fehlen) hat für alternierende Systeme die Form:

$$C = (c^{\text{bind.}}, c^{\text{antibind.}}) = \begin{pmatrix} U & U \\ V & -V \end{pmatrix}$$

$U$  und  $V$  Blöcke der Matrix  $C$

Die Matrix, die aus Eigenwerten der topologischen Matrix des paaren Graphen besteht, nimmt bei entsprechender Nummerierung seiner Knoten ebenfalls eine relativ einfache Blockform an:

$$X = \begin{pmatrix} Y & \vdots & O \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ O & \vdots & -Y \end{pmatrix}$$

$$Y = 2UB\tilde{V} = 2\tilde{V}B\tilde{U}.$$

## Bindungsordnungen und Molekültopologie

1955 wurde durch den englischen Physiker *G. G. Hall* und 1958 durch die Amerikaner *N. S. Ham* und *K. Ruedenberg* gezeigt, daß die Bindungsordnungen unabhängig von ihrer Definition (nach *Coulson*, *Mulliken*, *Pauling* u. a.) durch die topologische Matrix des Moleküls ausgedrückt werden können. So ist die Matrix der Bindungsordnungen und Ladungen, wie sie nach *Coulson* definiert ist, mit der Topologie des Moleküls folgendermaßen verbunden:

$$P = I + \sqrt{A^2} A^{-1}$$

Es ist zu berücksichtigen, daß Matrizen keine Zahlen sind und deshalb im allgemeinen gilt  $\sqrt{A^2} \cdot A^{-1} \neq I!$

Wie schon erwähnt, hat die Matrix eines geradzahligen alternierenden Kohlenwasserstoffs die Form der Gleichung (23). Dann lautet nach dem Satz von *Hall* die Matrix der Bindungsordnungen zwischen den gekennzeichneten und nicht-gekennzeichneten Atomen ( $P^{*o}$ ):

$$P^{*o} = (B B)^{1/2} B$$

Ohne diese Formeln ausführlich zu betrachten, formulieren wir die allgemeine Schlußfolgerung:

*Die Bindungsordnung hängt von der Topologie des Moleküls ab, und da die Bindungsordnung mit der Bindungslänge korreliert, wird auch die Geometrie des Moleküls durch seine Topologie bestimmt.*

### 3.2. Die Zählung der Orbitale

Eine wesentliche Frage der theoretischen Chemie ist die nach der thermodynamischen Stabilität einer chemischen Verbindung. In einigen Fällen gelingt es Regeln aufzustellen, mit deren Hilfe Vorhersagen zur Stabilität möglich sind. So wird die Stabilität oder Instabilität einiger  $\pi$ -Elektronensysteme maßgeblich durch ihre Topologie bestimmt.

Wir beginnen mit der wichtigen Frage der Bestimmung von bindenden, antibindenden und nichtbindenden MO eines  $\pi$ -Elektronensystems. Vom Standpunkt der Graphentheorie stellt sich diese Frage wie folgt: Wieviele positive, negative und Null-Eigenwerte existieren im Spektrum des Graphen, der die Topologie des betrachteten  $\pi$ -Elektronensystems wiedergibt? Wenn die Anzahl der  $\pi$ -Zentren in solch einem Molekül gleich  $N$  ist (Graph mit  $N$  Knoten), so ist die Anzahl der  $\pi$ -MO aller Arten gleich  $N$ . Die Aufgabe vereinfacht sich noch mehr, wenn es im System keine nichtbindenden MO gibt (wie man deren Vorhandensein nachweisen kann, wird später besprochen). In diesem Fall ist nur noch die Zahl der bindenden (antibindenden) MO zu bestimmen. Das ist leicht mit Hilfe der Graphentheorie möglich.

Zunächst zerstören wir den Graphen!

Angenommen, es interessiert ein Graph  $G$  mit  $N$  Knoten, die man mit  $K_i$  bezeichnet (der Index  $i$  numeriert die Knoten). Nun entfernt man einen beliebigen Knoten zusammen mit seinen Inzidenzkanten. Man erhält einen neuen Graphen, der einen Knoten weniger enthält:

$$G_{N-1} = G_N - K_i$$

Wenn man diese Operation wiederholt, erhält man einen Graphen  $G_{N-2}$ . Nun entfernt man die Knoten solange, bis von dem Graphen nichts mehr übrigbleibt, oder – wie die Mathematiker sagen – bis man den leeren Graphen  $G_0$  erhält. Die Folge der Graphen, die bei der Entfernung der Knoten aus dem Ausgangsgraphen  $G$  entsteht, läßt sich folgendermaßen darstellen:

$$\{G_N, G_{N-1}, \dots, G_1, G_0\}$$

$$G_{N-1} = G_N - K_N, \quad G_{N-1} = G_{N-2} - K_{N-1} \text{ usw.}$$

Diese Folge heißt *Entwicklung des Graphen*.

## Noch einige Bezeichnungen

Für die weitere Betrachtung ist es notwendig, noch einige Bezeichnungen einzuführen. Wir bezeichnen die Anzahl der positiven, negativen und Null-Eigenwerte im Spektrum des Graphen  $G_N$  mit  $N_+(n)$ ,  $N_-(n)$  und  $N_0(n)$ . Das Symbol  $D_{N-n}$  drückt die Determinante der topologischen Matrix des Graphen ( $G_{N-n}$  ( $n = 0, 1, \dots, N$ )) aus. Schließlich kennzeichnen wir die Zahlenfolge  $\{D_N, D_{N-1}, \dots, D_0\}$  durch  $[D_N]$ .

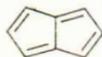
## Die Anzahl der antibindenden MO

Nun kann der Satz über die Anzahl der antibindenden MO formuliert werden:

*Die Anzahl der antibindenden MO ( $N_-(n)$ ) ist gleich der Zahl der Vorzeichenwechsel in der Folge  $[D_N]$ .*

## Wieviele antibindende MO gibt es im Pentalen?

Bekanntlich läßt sich die Bedeutung eines Satzes (besonders des betrachteten, der ohne Beweis angeführt wird und zugegebenermaßen einige Vereinfachungen enthält) am besten durch ein Beispiel verdeutlichen. Dazu betrachtet man das Pentalenmolekül.



Zuerst zerstört man den Graphen dieses Moleküls (s. Bild 15). Anschließend stellt man für jeden der erhaltenen Teilgraphen die topologische Matrix auf und berechnet ihre Determinante (die Ausführung überlassen wir dem Leser als nützliche Übung).<sup>1</sup>

---

1 Für den leeren Graphen ist  $D_0 \equiv 1$ .

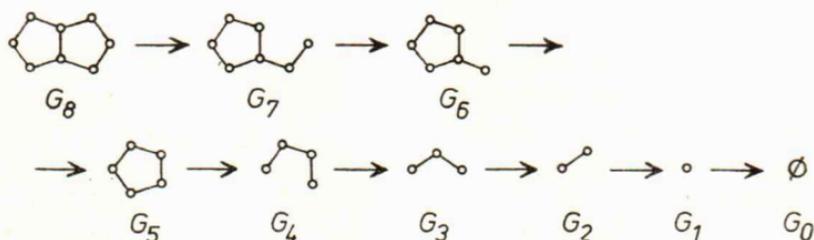


Bild 15. Schrittweise Zerlegung des topologischen Graphen des Pentalen-Moleküls in Teilgraphen

Man erhält folgende Werte der Determinanten:

$$[D_N] = (0, -2, -1 \mid 2, 1, 0 \mid -1, 0, \mid 1)$$

Die vertikalen Striche bezeichnen die Stellen in der Folge, an denen das Vorzeichen wechselt. Da es drei solcher Stellen gibt, ist  $N_-(8) = 3$ .

Es wurde auch eine Methode ausgearbeitet, um die Zahl  $N_+(n)$  zu bestimmen. Sie ist aber nicht so einfach. Für das Pentalen ist  $N_0(8) = 1$ . Daraus folgt:  $N_+(8) = 4$ .

Die erhaltenen Resultate gestatten einige qualitative Schlußfolgerungen, z. B., daß dieses Molekül leicht Elektronen in sein nichtbindendes MO aufnimmt. Tatsächlich ist das Dianion des Pentalens recht stabil.

#### Die antibindenden MO des Benzens

Nun wenden wir uns wieder dem Benzenmolekül als einem Beispiel für alternierende Kohlenwasserstoffe zu. Die Entwicklung des Ausgangsgraphen hat in diesem Fall die im Bild 16 dargestellte Form.

Indem man ebenso vorgeht wie oben beschrieben, erhält man eine Folge von Werten der entsprechenden Determinanten:

$$[D_N] = (-4, 0, 1, 0 \mid 1, 0, 1)$$

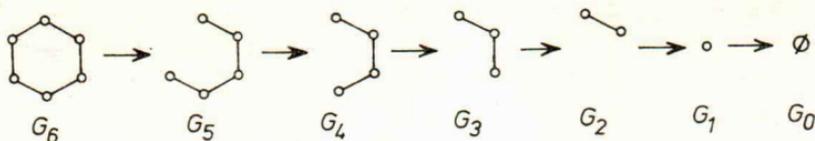


Bild 16. Zerlegung des topologischen Graphen des Benzen-Moleküls in Teilgraphen

Hieraus ergibt sich  $N_-(6) = 3$ , was mit den vorhergehenden Resultaten übereinstimmt.

Die Methode ist demzufolge sowohl für alternierende als auch für nichtalternierende Systeme anwendbar.

Gibt es in einem Molekül nichtbindende MO?

In einer Reihe von Fällen kann man Informationen über die Stabilität und die Reaktionsfähigkeit einiger Kohlenwasserstoffe erhalten, indem man ermittelt, ob es in der betrachteten Verbindung einfach besetzte nichtbindende MO gibt oder nicht. Die Bestimmung nichtbindender MO führt in der Graphentheorie zur Angabe der notwendigen und hinreichenden Bedingung, daß im Spektrum des Graphen Nullen existieren. Mit einer Reihe wichtiger Sätze kann man bestimmen, ob ein nichtbindendes MO im betrachteten alternierenden System vorliegt.

### 3.3. Sechs bemerkenswerte Sätze

Erster Satz: Die Anzahl der Nullen

In einem alternierenden Kohlenwasserstoff seien  $p$  gekennzeichnete und  $q$  nichtgekennzeichnete Atome enthalten. Dann ist die Zahl der Nullen ( $N_0$ ) im Spektrum des topologischen Graphen dieses Moleküls durch die folgende Ungleichung gegeben:

$$N_0 \geq p - q$$

Aus diesem Satz leitet sich der Schluß ab: Wenn in einem alternierenden Kohlenwasserstoff  $N$  Kohlenstoffatome enthalten sind ( $N$   $\pi$ -Zentren) und  $4m$ -gliedrige Ringe fehlen, so gilt:

$$N_0 = N - 2t$$

$t$  maximale Anzahl von Doppelbindungen, die in der Strukturformel des betrachteten Kohlenwasserstoffs geschrieben werden kann

Betrachten wir zum Beispiel Benzen. In diesem Molekül gibt es keine  $4m$ -gliedrigen Ringe, es gilt  $N = 6$ ,  $t = 3$ , und folglich ist  $N_0 = 0$ .

Im allgemeinen besitzt ein konjugiertes System kein nichtbindendes MO, wenn es keine  $4m$ -gliedrigen Ringe enthält und sich durch eine *Kekulé*-Formel, d. h. eine Formel, in der Doppel- und Einfachbindungen aufeinanderfolgen, darstellen läßt. Das Fehlen eines nichtbindenden MO trägt zur Stabilität des Moleküls bei. Wenn aber eine Verbindung nicht in der *Kekulé*-Form geschrieben werden kann, ist sie ein Radikal (*Regel von Dewar und Longuet-Higgins*).

#### Zweiter Satz: Das Entfernen zweier Knoten

Wenn im topologischen Graphen eines alternierenden Kohlenwasserstoffs ein Knoten der Valenz 1 enthalten ist, so können dieser und der mit ihm verbundene Knoten zusammen mit den von ihnen ausgehenden Kanten entfernt werden, wobei sich die Anzahl der Nullen im Spektrum des Graphen nicht verändert (s. Bild 17a, b).

#### Dritter Satz: Das Entfernen von vier Knoten

Wenn man einen aus vier Knoten bestehenden Kantenzug durch eine Kante ersetzt, dann verändert sich die Anzahl der Nullen im Spektrum des Graphen nicht (s. Bild 17c).

$$N_o \left( \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \right) = N_o \left( \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right)$$

a)

$$N_o \left( \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \right) = N_o \left( \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \right) = N_o(\circ \ \circ) = 2$$

b)

$$N_o \left( \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \right) = N_o \left( \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \right) = N_o(\bigcirc) = 0$$

c)

$$N_o \left( \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \right) = N_o \left( \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right)$$

d)

$$N_o \left( \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \right) = N_o \left( \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \end{array} \right) = N_o \left( \begin{array}{c} \circ \\ \circ \end{array} \right) = 2$$

e)

$$N_o \left( \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \right) = N_o \left( \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \end{array} \right) = N_o \left( \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right) = 2$$

f)

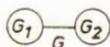
Bild 17. Einfluß der Eliminierung eines offenen oder zyklischen Kantenzuges mit zwei bzw. vier Knoten auf das Spektrum eines Graphen (Erläuterungen zu a) bis f) s. Text).

#### Vierter Satz: Die Zerstörung des peripheren Rings

Wenn sich im peripheren Teil des topologischen Graphen eines alternierenden Kohlenwasserstoffs ein viergliedriger Ring befindet, so können aus ihm zwei Knoten und vier Kanten entfernt werden, ohne daß sich die Anzahl der Nullen im Spektrum des Graphen ändert (s. Bild 17d, e).

## Fünfter Satz

Wenn der topologische Graph eines Moleküls durch zwei Teilgraphen dargestellt werden kann, die auf folgende Weise miteinander verbunden sind:



und  $N_0(G_1) = 0$  ist, so ist  $N_0(G) = N_0(G_2)$  (s. Bild 17f).

Dieser auf den ersten Blick triviale Satz hat eine wichtige chemische Konsequenz: Die Einführung von Vinyl-, Phenyl- und anderer Gruppen, für die  $N_0 = 0$  ist, kann ein nichtstabiles Molekül nicht merklich und ein stabiles Molekül wesentlich stabilisieren.

## Sechster Satz: Ein wichtiges Fragment

Wenn der topologische Graph eines Moleküls ein Fragment der Form



enthält, so gilt  $N_0 > 0$  (s. Bild 17f).

## Noch einmal zum nichtbindenden MO

Wir kehren nun zum Vektor (24) zurück, der aus den Entwicklungskoeffizienten der AO besteht, die in den Ausdruck für das nichtbindende MO eingehen.

Da dem nichtbindenden MO  $x_i$ -Werte entsprechen, die gleich Null sind, so erhält man für alternierende Systeme aus den Gleichungen (16), (23) und (24):

$$B c^* = 0 \quad (25)$$

Jedes nichtgesternnte Atom im alternierenden Kohlenwasserstoff kann mit 3 gekennzeichneten Atomen verbunden sein:

$$(c_{i0}^*) \quad c_i^* - c_i^{\circ} \begin{cases} c_j^* & (c_{j0}^*) \\ c_k^* & (c_{k0}^*) \end{cases}$$

In Klammern sind die AO-Koeffizienten angegeben, die in den Ausdruck für das nichtbindende MO  $\varphi_0$  eingehen.

Dann erhält man ausgehend von Gleichung (25):

$$c_{i0}^* + c_{j0}^* + c_{k0}^* = 0 \quad (26)$$

Als Beispiel betrachten wir das Allyl-Radikal,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ , dessen topologischer Graph die Form hat:



Wir numerieren seine Knoten so, daß die Zahl der gekennzeichneten Knoten größer ist als die der nichtgekennzeichneten:



Die topologische Matrix dieses alternierenden Systems schreibt man in folgender Blockform:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

d. h.  $B = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$  und  $B = (1 \quad 1)$ .

Die Koeffizientenmatrix der gesternnten Atome des nichtbindenden MO des Allyl-Radikals

$$c_{\text{nichtbind.}} = \begin{pmatrix} c_{10}^* \\ c_{20}^* \end{pmatrix}$$

liefert nach Multiplikation mit  $B$  folgenden Ausdruck (s. Gleichung (25)):

$$(1 \quad 1) \begin{pmatrix} c_{10}^* \\ c_{20}^* \end{pmatrix} = c_{10}^* + c_{20}^* = 0$$

Allgemein wird Gleichung (26) für jedes nichtgekennzeichnete Atom ungerader alternierender Systeme erfüllt.

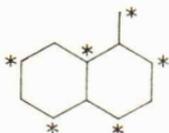
Gleichung (26) ermöglicht es, die Entwicklungskoeffizienten der AO an den gekennzeichneten Atomen (die übrigen Koeffizienten sind gleich Null) im Ausdruck für nichtbindende MO zu bestimmen. So erhalten wir z. B. für das Allyl-Radikal:

$$c_{10}^* = -c_{20}^*$$

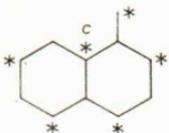
### Die Regel von Longuet-Higgins

H. C. Longuet-Higgins schlug eine Regel vor, wie man die Koeffizienten in nichtbindenden MO ungerader alternierender Systeme auf der Grundlage von Gleichung (26) bestimmen kann. Das Vorgehen von Longuet-Higgins besteht in Folgendem:

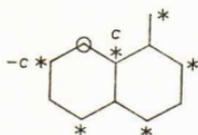
1. *Schritt*: Man kennzeichnet die Atome so, daß die Zahl der gesternteten Atome größer ist als die der nichtgesternteten Atome ( $p > q$ ), z. B. für  $\alpha$ -Naphthylmethyl:



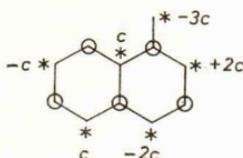
2. *Schritt*: Man schreibt einem beliebigen gekennzeichneten Atom den Wert  $c$  des Koeffizienten des nichtbindenden MO zu.



3. Schritt: Nun betrachtet man das benachbarte nichtmarkierte Atom.<sup>1</sup> Wenn es einen gekennzeichneten Nachbarn hat (außer dem Ausgangsatom, dem schon der Wert  $c$  zugeschrieben wurde), so muß diesem der Koeffizient  $(-c)$  zugeschrieben werden:



Sind außer dem schon betrachteten Nachbarn zwei weitere markierte Nachbaratome vorhanden, so muß diesem Atom der Wert  $\pm 2c$  zugeschrieben werden. Das Vorzeichen muß dem des vorher betrachteten gesternten Atoms entgegengesetzt sein. Indem man die Festlegung der Koeffizienten des nichtbindenden MO von  $\alpha$ -Naphthylmethyl fortsetzt, erhält man:



Wie man sieht, müssen die Vorzeichen der Koeffizienten jeweils wechseln.

Versuchen Sie, das gleiche Verfahren am Benzenmolekül durchzuführen. Es läßt sich nicht verwirklichen, weil sich kein Vorzeichenwechsel ergibt. Demzufolge ist im Benzen kein nichtbindendes MO vorhanden.

Um die Zahlenwerte der Koeffizienten zu finden, muß die Normierungsbedingung der Orbitale berücksichtigt werden. In diesem Falle ergibt sich, daß die Summe der Quadrate der

---

1 Genau genommen ist die Auswahl des Ausgangsatoms nicht völlig willkürlich. Das benachbarte nichtmarkierte Atom darf mit nicht mehr als zwei gekennzeichneten Atomen verbunden sein, das Ausgangsatom eingeschlossen.

Koeffizienten des nichtbindenden MO gleich eins ist. Dann erhält man für das Allyl-Radikal:

$$c^2 + (-c)^2 = 2c^2 = 1 \qquad c = 1\sqrt{2}$$

und für  $\alpha$ -Naphthylmethyl:

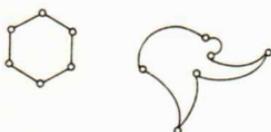
$$c^2 + (-c)^2 + c^2 + (-2c)^2 + (2c)^2 + (-3c)^2 = 1$$

$$20c^2 = 1 \qquad c = 1\sqrt{20}$$

### 3.4. Die überflüssige Symmetrie

Der Graph und die Molekülsymmetrie

Die Symmetrie eines Moleküls wird nicht unmittelbar auf seinen Graphen übertragen. So entsprechen z. B. beide anschließend dargestellte Graphen dem Benzenmolekül:



Und trotzdem können wir den Begriff ...

... Gruppe des Graphen

eingeführen. Wir betrachten einen nichtkreisförmigen Graphen, der aus drei Knoten besteht:



Die Knoten des Graphen werden durchnummeriert. Das kann auf verschiedene (genauer  $3! = 6$ ) Weise geschehen. Zwei Varianten sind angegeben:



Jeder Knotennumerierung entspricht eine bestimmte Permutation und eine entsprechende topologische Matrix des Graphen. Dem Graphen  $G_1$  entspricht die topologische Matrix:

$$A_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

und dem Graphen  $G_2$ :

$$A_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Die Permutation der Knoten kann in folgender Weise geschrieben werden (für den Graphen  $G_2$ ):

$$P_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}$$

Manchmal wird auch die obere Zeile weggelassen.

Diese Schreibweise bedeutet, daß sich auf dem Platz des Knoten 2 im Graphen 1 der Knoten 3 im Graphen 2 sowie auf dem Platz des Knoten 3 im Graphen 1 der Knoten 2 im Graphen 2 befindet. Knoten 1 ist nicht in die Permutation einbezogen.

Die Menge der Permutationen von  $N$  Knoten oder allgemeiner von  $N$  Objekten bildet eine Gruppe, die *Permutationsgruppe oder Symmetriegruppe* ( $S_N$ ).<sup>1</sup>

---

1 Der hier behandelte Stoff setzt voraus, daß der Leser mit einigen Grundlagen der Gruppentheorie vertraut ist. Einige Grundgedanken dazu sind in der Broschüre »Symmetrie in der Welt der Moleküle« (s. Fußnote, S. 11) dargelegt. Über Permutationsgruppen kann sich der Leser in dem ausgezeichneten populärwissenschaftlichen Buch von I. Großman und W. Magnus »Gruppen und ihre Graphen« (aus d. Engl.), Verlag Klett, Stuttgart 1971, informieren. Eine russische Übersetzung erschien 1971 im Verlag Mir, Moskau.

Wenn aber eine Gruppe vorliegt, dann kann man auch von ihren Darstellungen sprechen, d. h. von einer Gruppe quadratischer Matrizen, die den gleichen Gruppenaxiomen gehorchen wie die eigentlichen Permutationen.

Aber wie muß die Matrix aufgestellt werden, die der betrachteten Permutation entspricht? Um diese Frage zu beantworten, kehren wir zu unserem Beispiel zurück. Die Permutationsmatrix, die wir mit  $\Gamma(P_1)$  bezeichnen, wird in folgender Weise aufgebaut: Da auf den Platz von Knoten 2 Knoten 3 gelangt, wird das Matrixelement  $\Gamma(P_1)$ , das auf der Kreuzung der zweiten Zeile und der dritten Spalte steht, gleich eins gesetzt. Dementsprechend ist auch das Element gleich eins, das auf der Kreuzung der dritten Zeile und der zweiten Spalte steht, da Knoten 3 auf den Platz von Knoten 2 übergeht. Der Knoten 1 ist bei der Permutation auf seinem Platz geblieben, und das Element  $\Gamma_{11}(P_1)$  der Matrix  $\Gamma(P_1)$  ist ebenfalls eins. Die übrigen Elemente dieser Matrix werden null gesetzt. Somit hat die gesuchte Matrix  $\Gamma(P_1)$ , die der Permutation  $P_1$  entspricht, die Form:

$$\Gamma(P_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Analog dazu entspricht der Permutation

$$P_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}$$

die Matrix

$$\Gamma(P_2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Eine größere Rolle spielt in der Gruppentheorie der Graphen die folgende Umwandlung der Matrix des Graphen:

$$A' = \Gamma(P) A \Gamma(P) \tag{27}$$

$\Gamma(P)$  transponierte Matrix

Für die erste von uns betrachtete Permutation der Knoten des Graphen führt Gleichung (27) zu einer neuen, von  $A$  unterschiedlichen topologischen Matrix:

$$\begin{aligned}
 A' &= \Gamma(P_1) A \Gamma(P_1) = \\
 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \neq A
 \end{aligned}$$

Die gleiche Operation mit der Matrix  $\Gamma(P_2)$  läßt jedoch die Matrix  $A$  unverändert

$$A' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = A$$

Im letztgenannten Fall verändert die Knotenpermutation  $P_2$  die topologische Matrix  $A$  nicht, d. h., sie ist invariant gegenüber der Umwandlung (27):

$$A = \Gamma(P) A \Gamma(P) \quad (28)$$

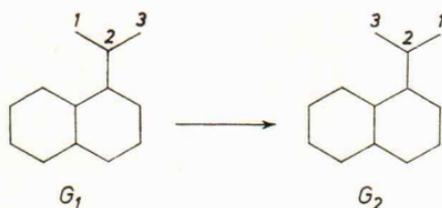
Letztere Umwandlung heißt *Automorphismus* des Graphen. Die Gesamtheit der Automorphismen eines Graphen bildet eine Gruppe (die Gruppe der Automorphismen des Graphen), die ihrem Wesen nach eine Untergruppe der Permutationen ihrer Knoten ist. Wie man aus dem angeführten Beispiel ersieht, gehören bei weitem nicht alle Permutationen zur Gruppe der Automorphismen des Graphen.

### Ein strengeres Vorgehen

Nun wollen wir die erhaltenen Resultate strenger formulieren. Im Abschnitt 2. führten wir den Begriff des Isomorphismus der Graphen ein. Als isomorphe Abbildung eines nichtgerichteten Graphen auf einen anderen wird die eindeutige Abbildung der Kanten und Knoten eines Graphen auf die entsprechenden Kanten und Knoten des anderen bezeichnet. Dabei müssen die Inzidenzbeziehungen erhalten bleiben. Wenn für zwei Graphen eine

isomorphe Abbildung des einen auf den anderen existiert, so sind diese Graphen isomorph (z. B. Bild 6).

Der Automorphismus eines Graphen ist die isomorphe Abbildung des Graphen auf sich selbst.

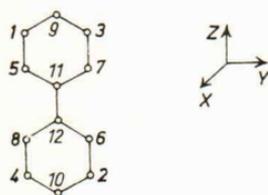


Die Menge aller Automorphismen eines Graphen bildet eine Gruppe. Diese Gruppe ist die Permutationsgruppe der Knoten und heißt Knotengruppe des Graphen oder einfach Gruppe des Graphen. Anstelle der Knoten können auch Permutationen der Kanten vorgenommen werden, dann spricht man von der Kantengruppe des Graphen. Für Graphen, die Moleküle darstellen, sind beide Gruppen (Knoten- und Kantengruppe) isomorph, sofern die Graphen schlicht sind.

### Zusätzliche Symmetrie

Bei der Betrachtung einiger organischer Moleküle im Rahmen der *Hückel-Methode* trat eine interessante und wichtige Eigenschaft ihrer topologischen *Hückel-Graphen* auf: *Die vollständige Gruppe eines solchen Graphen kann eine größere Anzahl von Elementen besitzen als die gewöhnliche Symmetriegruppe.*

Als Beispiel betrachten wir das Diphenylmolekül, das durch folgende Graphen dargestellt wird:



Bei der angegebenen Numerierung der Knoten des Graphen hat die topologische Matrix die Form:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Die geometrische Symmetriegruppe des topologischen Graphen des Diphenylmoleküls besteht aus vier Elementen: die Identitätsoperation  $E$  und drei Symmetrieachsen zweiter Ordnung  $C_2^{(x)}$ ,  $C_2^{(y)}$  und  $C_2^{(z)}$ .

Das Symmetrieelement, welches durch die Zeichenebene dargestellt ist, läßt man aus, da die Spiegelung in dieser Ebene zu keiner Knotenpermutation führt und auf das Element  $E$  hinausläuft. Die oben angegebenen vier Symmetrieelemente des Graphen bilden die Gruppe  $D_2$  und entsprechen folgenden Permutationen:

$$P(E) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 11 & 12 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 11 & 12 \end{pmatrix}$$

$$P(C_2^{(z)}) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 11 & 12 \\ 3 & 4 & 1 & 2 & 7 & 8 & 5 & 6 & 9 & 10 & 11 & 12 \end{pmatrix}$$

$$P(C_2^{(y)}) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 11 & 12 \\ 4 & 3 & 2 & 1 & 8 & 7 & 6 & 5 & 10 & 9 & 12 & 11 \end{pmatrix}$$

$$P(C_2^{(x)}) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 11 & 12 \\ 2 & 1 & 4 & 3 & 6 & 5 & 8 & 7 & 10 & 9 & 12 & 11 \end{pmatrix}$$

Dem Leser wird empfohlen, die Matrizen dieser Permutationen selbständig aufzustellen.

Nun dreht man einen, z. B. den unteren Ring des Diphenyls um 180°. Der andere Ring bleibt in seiner Lage unverändert, so daß sich folgende Permutation ergibt:

$$P(k) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 11 & 12 \\ 1 & 4 & 3 & 2 & 5 & 8 & 7 & 6 & 9 & 10 & 11 & 12 \end{pmatrix}$$

Die Matrix dieser Permutation erfüllt Gleichung (28), d. h., die vollständige Gruppe des Graphen ist umfangreicher als die von  $D_2$ . Das neue Element ( $k$ ) der Symmetrie des Graphen bildet zusammen mit den vier vorhergehenden eine Gruppe, die isomorph zur Gruppe  $D_{2d}$  ist. Diese Tatsache ist wichtig für das Verständnis der Besonderheiten des energetischen Spektrums des Diphenylmoleküls, das nach der *Hückel*-Methode berechnet wurde. Wenn man als Gruppe des *Hückel*-Graphen des Diphenyls seine geometrische Gruppe  $D_2$  annimmt, so erhält man nach der Zuordnung der irreduziblen Darstellungen zu den Orbitalenergieniveaus folgendes Diagramm der Orbitalenergien (in  $\beta$ -Einheiten):

MO-Energie	irreduzible Darstellungen	
	Gruppe $D_2$	Gruppe $D_{2d}$
- 2,278	——	$B_1$ $B_2$
- 1,891	——	$A_1$ $A_1$
- 1,317	——	$B_1$ $B_1$
- 1,000	—— ———	$B_2, B_3$ $E$
- 0,705	——	$A_1$ $A_1$
+ 0,705	——	$B_1$ $B_2$
+ 1,000	—— ———	$B_2, B_3$ $E$
+ 1,317	——	$A_1$ $A_1$
+ 1,891	——	$B_1$ $B_2$
+ 2,278	——	$A_1$ $A_1$

Die Niveaus  $B_2$  und  $B_3$  sind entartet. Der Grund dieser Entartung ist unklar, solange nur von der Gruppe  $D_2$  ausgegangen wird. Wenn man aber von der erweiterten Gruppe des Graphen ( $D_{2d}$ ) ausgeht, wird die Entartung verständlich. Diese Gruppe enthält die zweidimensionale irreduzible Dar-

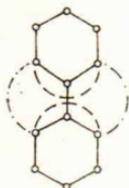
stellung ( $E$ ), nach der sich bestimmte MO des Diphenyl transformieren.

Analoge Resultate wurden auch für einige andere Moleküle erhalten. Der *Hückel*-Graph z. B. des Triphenylmethyl-Radikals hat die geometrische Symmetriegruppe  $D_3$  (ohne Berücksichtigung der Spiegelung in der Molekülebene), während seine vollständige Gruppe zur Symmetriegruppe des Oktaeders ( $O_h$ ) isomorph ist, d. h. zur Klasse der kubischen Gruppen gehört!

Ursprünglich wurde dieses Resultat mit Hilfe eines Computers erhalten, und erst später hat *V. Ja. Bepalov* das Problem der zusätzlichen Symmetrie des topologischen Graphen in allgemeiner Form behandelt.

### Die Bedeutung nichtbenachbarter Wechselwirkungen

Worin besteht die Ursache für das Auftreten zusätzlicher Symmetrie? Bei der *Hückel*-Methode werden nichtbenachbarte Wechselwirkungen nicht berücksichtigt. Man kann sich das am Diphenylmolekül verdeutlichen, indem man die Wechselwirkung von nicht unmittelbar gebundenen Atomen (durch unterbrochene Linien dargestellt) berücksichtigt.



Diesem Graphen entspricht die Gruppe  $D_2$ , jedoch mit einer anderen topologischen Matrix.

Das Auftreten der zusätzlichen Symmetrie resultiert somit aus Besonderheiten der *Hückel*-Methode, bei der die nichtbenachbarten Wechselwirkungen unberücksichtigt bleiben. Aus den gleichen Gründen ist eine ähnlich »rätselhafte« Entartung (oder Pseudoentartung) auch bei einigen anderen Methoden beobachtet worden.

---

## 4. Die Topologie der Polyenbänder

---

»Wasser im Glas ist durchsichtig  
aber Wasser im Meer ist dunkel.«

R. Tagore

In diesem Abschnitt werden wir die früher begonnene Erörterung der Strukturtheorie aromatischer Verbindungen fortsetzen. Selbstverständlich können unsere Darlegungen keinen Anspruch erheben, alle damit verbundenen Probleme vollständig zu behandeln; das wäre nur in einer speziellen Monographie möglich. Wir wollen hier lediglich die grundlegenden Aspekte und Schwierigkeiten einiger moderner Aromatizitätstheorien betrachten und zeigen, in welchem Maße chemisch-topologische Konzeptionen beim Studium cyclisch konjugierter Systeme nützlich sein können<sup>1</sup>.

### 4.1. Das Schicksal eines Begriffes<sup>2</sup>

Auf der Suche nach aromatischen Annulenen

Eine eingehende Analyse zeigt, daß der Begriff Aromatizität bei weitem nicht so einfach und eindeutig ist, wie es auf den ersten Blick scheint. Zählen wir zunächst einige Probleme auf.

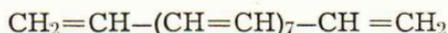
---

1 Daß Aromatizität nicht nur topologisch bedingt ist, sondern auch vom Charakter der Substituenten abhängen kann, zeigten kürzlich *H. Prinzbach* und Mitarbeiter (Chem. Ber. 113 (1980) S. 3161) in der 1,4-Diazocin-Reihe.

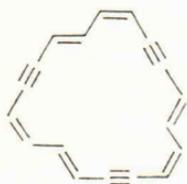
2 *Hauptmann, S.*: Z. Chem. 13 (1973) S. 361

Als *E. Hückel* zu Beginn der dreißiger Jahre seine bekannte  $(4n + 2)$ -Regel formulierte, waren nur zwei Beispiele bekannt, die sie experimentell stützten: Benzen und das Cyclopentadienyl-Anion  $C_5H_5^{\ominus}$ . Die Anwendbarkeit dieser Regel ist jedoch ziemlich begrenzt, selbst wenn man nur monocyclische Verbindungen in Betracht zieht; denn bei weitem nicht alle cyclischen Systeme können eine ebene, ungespannte Konfiguration einnehmen. Kleine Ringe mit  $(4n + 2)$   $\pi$ -Elektronen sind aromatisch, die C—C-Bindungsängen in diesen Systemen sind ausgeglichen und die Delokalisierungsenergie liefert einen merklichen Beitrag zur Bildungsenthalpie. Dagegen sind bei den mittleren Ringen die Systeme mit  $(4n + 2)$   $\pi$ -Elektronen nicht eben und haben keinen aromatischen Charakter.

Jedoch bei den großen Ringen mit 14, 18 und mehr Kohlenstoffatomen werden die Moleküle wieder eben und aromatisch. Viele Jahre beharrlicher Arbeit waren nötig, bis die Verbindungen  $C_{14}H_{14}$ ,  $C_{18}H_{18}$  u. a. synthetisiert werden konnten. Sie wurden von ihrem Entdecker *F. Sondheimer* entsprechend [14]- und [18]Annulen genannt. Das [18]Annulen ist nach Benzen das erste cyclische Polyen mit  $(4n + 2)$   $\pi$ -Elektronen, das eine ebene Konfiguration hat und bei Raumtemperatur beständig ist. Es ist entweder stabil als Benzen, aber stabiler als das ihm entsprechende nichtcyclische konjugierte Octadecanonaen:



Die  $[n]$ Annulene mit  $n < 18$  sind nicht eben, weil sich die innerhalb des Ringes liegenden Wasserstoffatome abstoßen. Die Abstoßung der inneren Wasserstoffatome kann jedoch bei Ringen des folgenden Typs stark verringert werden:



In dieser und analogen Verbindungen beteiligt sich jede Acetylenbindung nur mit jeweils zwei  $\pi$ -Elektronen an der Konjugation des Systems, während die andere  $\pi$ -Bindung in der Molekülebene liegt und nicht an der Konjugation teilnimmt. Daher erfüllt die obige Verbindung die *Hückel-Regel* mit  $n = 4$ . Tatsächlich besitzt sie aromatische Eigenschaften.

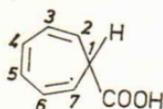
### Antiaromatizität

Bei der Betrachtung eines bestimmten Cyclopolyens ist es nützlich zu wissen, ob dieses System nichtaromatisch ist, d. h. nicht durch Konjugation stabilisiert und wegen innerer Spannungen und anderer Ursachen ziemlich reaktionsfähig ist, oder ob es durch Konjugation destabilisiert ist. Wenn die cyclische Delokalisierung die gesamte Energie des Systems erhöht, dann sagt man, das Molekül ist *antiaromatisch*.

Typische Beispiele für antiaromatische Systeme sind Cyclobutadien, das Cyclopropenyl-Anion, das Cyclopentadienyl-Kation usw.

Wenn die Konjugation unterbrochen ist

Die Cyclohepta-2,4,6-trien-1-carbonsäure ist ein interessantes Beispiel für ein System, das keine aromatischen Eigenschaften besitzt, obwohl es formal einem aromatischen System ähnelt.



Das Molekül enthält sechs  $\pi$ -Elektronen, aber am C(1)-Atom ist die Konjugation gestört, und ohne durchgehendes Konjugationssystem gibt es auch keine Aromatizität.

## Die Umgehung des gesättigten Atoms

Es gibt jedoch besondere Fälle, zu denen auch das oben erwähnte Beispiel gehört, bei denen ungeachtet des Einschubs eines gesättigten Atoms (oder mehrerer solcher Atome) in die Polyenkette die Konjugation infolge einer bestimmten Systemgeometrie nicht gänzlich unterbrochen wird. Die Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale erfolgt gleichsam durch den Raum, vorbei an den Teilen des Moleküls, die keine  $\pi$ -Elektronen beisteuern. Diese Erscheinung nennt man *Homokonjugation*. Sie ist charakteristisch für einige Diene und ungesättigte Carbokationen.

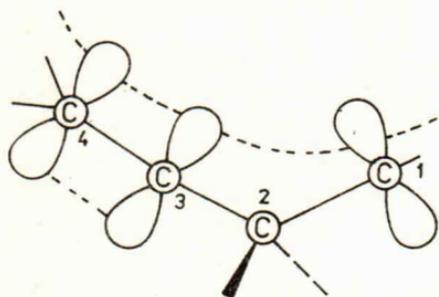


Bild 18. Gestörte Konjugation im Homoallylsystem

Wie im Bild 18 gezeigt, unterbricht die Methylengruppe nicht völlig die Konjugation, und zwischen den  $p_{\pi}$ -Orbitalen der Atome C(1) und C(3) existiert eine deutliche Konjugation (selbstverständlich nur bei einer geeigneten geometrischen Konfiguration des Fragmentes). Dabei erfährt das System eine Stabilisierung infolge der Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen, man sagt, das System (ein Homoallyl-Kation) ist durch Homokonjugation stabilisiert.

Wenn das Carbokation eine cyclische Struktur hat, dann kann man auch von seiner *Homoaromatizität* (oder *Antihoaromatizität*) sprechen.

Um den Sinn dieser Termini besser zu verstehen, betrachten wir einige Beispiele. Zunächst vergleichen wir die Delokalisierungsenergien (in  $\beta$ -Einheiten), die nach der *Hückel*-Methode für das Allyl-Kation und das mit zwei  $\pi$ -Elektronen aromatische Cyclopropenyl-Kation:



Jetzt führen wir in eine der C–C-Bindungen des Cyclopropenyl-Kations eine Methylengruppe ein, und unterbrechen damit die direkte Konjugation:



Die Delokalisierungsenergie eines solchen Kations wird zwar etwas kleiner sein als die des Cyclopropenyl-Kations, aber immer noch größer als bei dem entsprechenden cyclischen Vertreter. Man nennt ein solches System homoaromatisch. Ein analoges Bild bietet sich in der Reihe Heptatrienyl-Kation – Tropyliumion – Monohomotropyliumion<sup>1</sup> (s. Bild 19b).

Im Falle der entsprechenden Anionen ist die *Hückel*-Regel nicht erfüllt, und wir erhalten dementsprechend antiaromatische bzw. antihomoaromatische Systeme (s. Bild 19a und c).

### Die Auflösung eines Begriffes

Wir sehen also, daß der Begriff Aromatizität mit der Entdeckung neuer cyclisch konjugierter Systeme zunehmend

---

<sup>1</sup> Das Präfix Mono- drückt aus, daß die Konjugation nur einer Bindung gestört ist. Wenn die Störung der Konjugation zwei oder drei Bindungen betrifft, dann verwendet man entsprechend die Vorsilben Bis- bzw. Tris-; allerdings werden homokonjugative bzw. homoaromatische Effekte mit zunehmender Zahl der isolierenden Zentren unwahrscheinlicher.

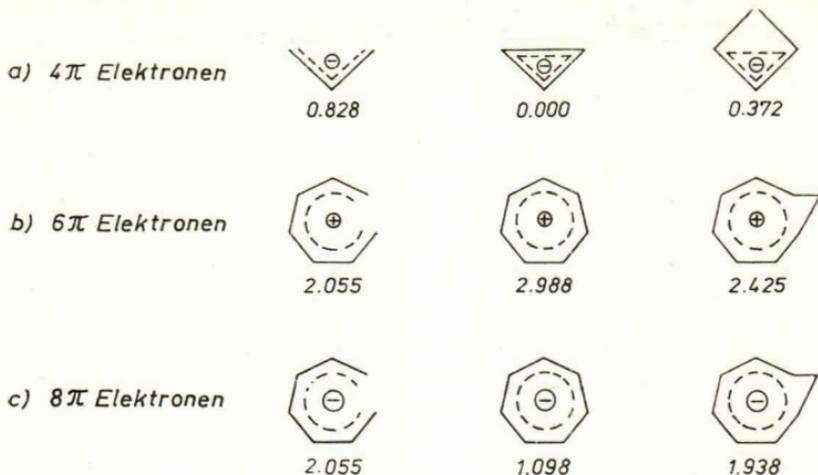


Bild 19. Delokalisierungsenergie einiger  $\pi$ -Elektronensysteme (in  $\beta$ -Einheiten)

- a)  $4\pi$ -Elektronensysteme
- b)  $6\pi$ -Elektronensysteme
- c)  $8\pi$ -Elektronensysteme

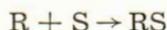
komplizierter wird. Hier reicht die einfache *Hückel-Regel* offenkundig nicht mehr aus, es sind vielmehr neue, allgemeine Kriterien der Aromatizität erforderlich. Andererseits ist das Auffinden solcher Kriterien bei weitem nicht so einfach, besonders dann, wenn sie die Aromatizität quantitativ beschreiben sollen. Es ist praktisch nicht möglich, eine bestimmte Größe der Delokalisierungsenergie zu definieren, die eine scharfe Einteilung in aromatische und nichtaromatische Systeme gestattet. Das ist schon deshalb unmöglich, weil es eine Reihe von Verbindungen mit sehr beträchtlicher Delokalisierungsenergie gibt, wie z. B. Säureanionen und Amide, die man jedoch nicht als aromatisch ansehen kann, wenn diesem Begriff nicht das Schicksal der Termini Säure, Base, Oxydation, Reduktion, Valenz beschieden sein soll.

## 4.2. Auf der Suche nach Kriterien der Aromatizität

### Die Theorie von Dewar

In den letzten Jahren hat in der organischen Chemie eine von dem amerikanischen Chemiker *M. J. S. Dewar* ausgearbeitete Theorie, die MO-Störungstheorie, breite Anwendung gefunden. Mit ihrer Hilfe ist es gelungen, viele komplizierte Fragen der organischen Chemie, darunter das Problem der Aromatizität, zu behandeln. Wir haben hier nicht die Möglichkeit, bei der Darlegung dieser Theorie zu verweilen, wir werden hier nur auf einige daraus abgeleitete Schlußfolgerungen eingehen, die die cyclischen Polyene betreffen.

Betrachten wir die Wechselwirkung zweier ungerader alternierender Kohlenwasserstoffe R und S:



Solche Systeme haben nichtbindende MO (s. Bild 20), die bei der Bildung des Moleküls RS zwei neue MO liefern, deren eines (das energetisch niedrigere) von zwei Elektronen besetzt ist.

Wie *Dewar* gezeigt hat, beruht die Änderung der Energie

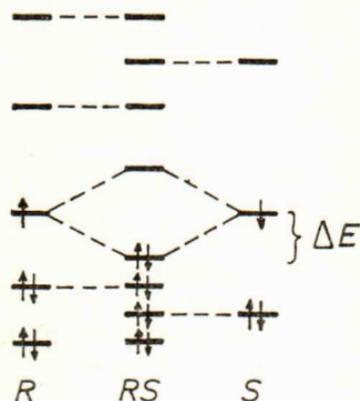


Bild 20.  $\pi$ -Bindungsbildung aus zwei ungeraden alternierenden Kohlenwasserstoffresten

des Systems (R + S) bei der Bildung von RS in erster Näherung nur auf der Wechselwirkung der beiden nichtbindenden MO.

Wenn R und S sich vereinigen durch das Atom  $r$  in R und das Atom  $s$  in S,



dann ist die genannte Änderung der Einelektronenenergie durch die Formel

$$\Delta \varepsilon_{\pi} = a_r b_s \beta_{rs}$$

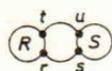
bestimmt, wobei  $a_r$  und  $b_s$  die Koeffizienten der AO der Atome  $r$  und  $s$  im Ausdruck für die nichtbindenden MO sind.

Die Änderung der gesamten  $\pi$ -Elektronenenergie beträgt dann das Doppelte:

$$\Delta E_{\pi} = 2a_r b_s \beta_{rs} \quad (29)$$

weil insgesamt zwei Elektronen ihre Orbitalenergie erniedrigt haben.

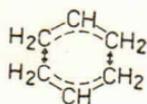
Wenn zwei ungerade alternierende Systeme jeweils an zwei Punkten jedes Moleküls miteinander reagieren,



dann ist die Änderung der gesamten  $\pi$ -Elektronenenergie bei dieser Verknüpfung gleich der Summe  $\Delta E_{\pi}$  für jede der beiden wechselwirkenden Punkte der Ausgangsmoleküle:

$$\Delta E_{\pi} = 2a_r b_s \beta_{rs} + 2a_t b_u \beta_{tu} \quad (30)$$

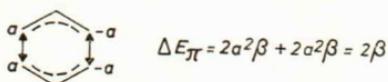
Wir wollen das am Beispiel des Benzens besprechen, und stellen uns dazu vor, Benzen sei das Resultat der Verknüpfung zweier Allyl-Radikale:



Nach der Regel von *Longuet-Higgins* (s. Abschnitt 3.) sind die Koeffizienten des nichtbindenden MO des Allyl-Radikals gleich:



Daraus erhält man leicht den Wert  $\Delta E_{\pi}$  für Benzen:



und für das Hexa-1,3,5-trien:



Hieraus ist ersichtlich, daß die Bildung des Benzens ein energetisch günstigerer Prozeß ist als die Bildung des Hexatriens, weil sich im Falle des Benzens die Gesamtenergie des Systems um den größeren Betrag verringert. Mit anderen Worten: Benzen ist stabiler als das entsprechende lineare Trien.

*Dewar* hat ein allgemeines Verfahren zur Abschätzung der relativen Stabilität gerader alternierender Systeme vorgeschlagen. Zu diesem Zweck muß man gedanklich eine solche Verbindung in ein Methyl-Radikal  $\text{CH}_3$  und den »Rest« zerlegen, der ein ungerades alternierendes System darstellt.

Der Methyl-Koeffizient in den Gleichungen (29) und (30) ist dann gleich 1, während man die Koeffizienten des »Restes« nach der Regel von *Longuet-Higgins* ermitteln kann. Das Ergebnis führt zu der gleichen Schlußfolgerung wie vorher: Benzen ist stabiler als Hexatrien (s. Bild 21a) und daher aromatisch, dagegen ist Butadien stabiler als Cyclobutadien (s. Bild 21b), das letztere ist folglich antiaromatisch.

Beachte die Vorzeichen der Koeffizienten

Aus diesen Betrachtungen ist ersichtlich, daß die größere oder kleinere Stabilität eines cyclischen Polyens im Ver-

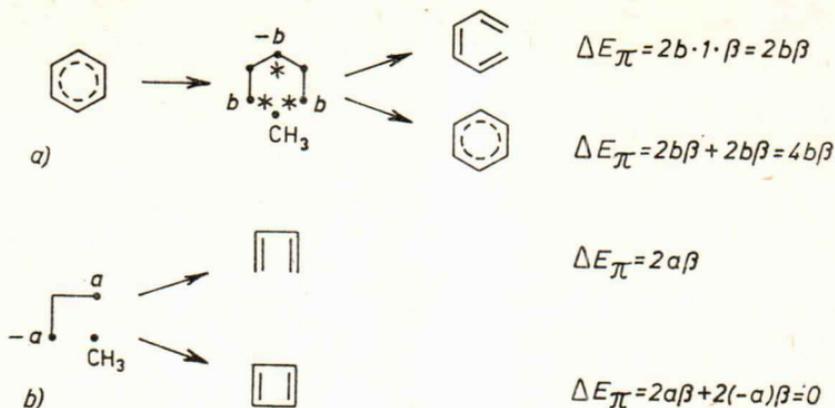


Bild 21. Abschätzung der  $\pi$ -Delokalierungsenergien nach Dewar

a) von Hexa-1,3,5-trien und Benzen ( $b = 1/\sqrt{3}$ )

b) von Buta-1,3-dien und Cyclobutadien ( $a = 1/\sqrt{2}$ )

gleich zu dem entsprechenden linearen Polyen von den Vorzeichen der Koeffizienten an den Enden der »demethylierten« Verbindung abhängt. Sind beide Vorzeichen gleich, dann wird das geradzahlige alternierende System aromatisch durch die Stabilisierung, die es bei der Cyclisierung erfährt. Sind die Vorzeichen verschieden, dann ist das untersuchte System infolge von Destabilisierung antiaromatisch. Daraus läßt sich leicht die *Hückelsche Aromatizitätsregel* ableiten: Ein ungerades alternierendes System mit gleichen Koeffizientenvorzeichen für das nichtbindende MO (es enthält  $(4n + 1)$   $\pi$ -Zentren) plus ein  $\pi$ -Zentrum am Methyl-Radikal ergibt insgesamt  $(4n + 2)$   $\pi$ -Elektronen.

### Polycyclische Systeme

*Dewar* wandte seine Methode auch auf polycyclische Systeme an. Im Bild 22 ist die Verknüpfung des Methyls mit einem Nonatetraenyl gezeigt, in deren Ergebnis sowohl cyclische Systeme als auch offene Ketten entstehen.

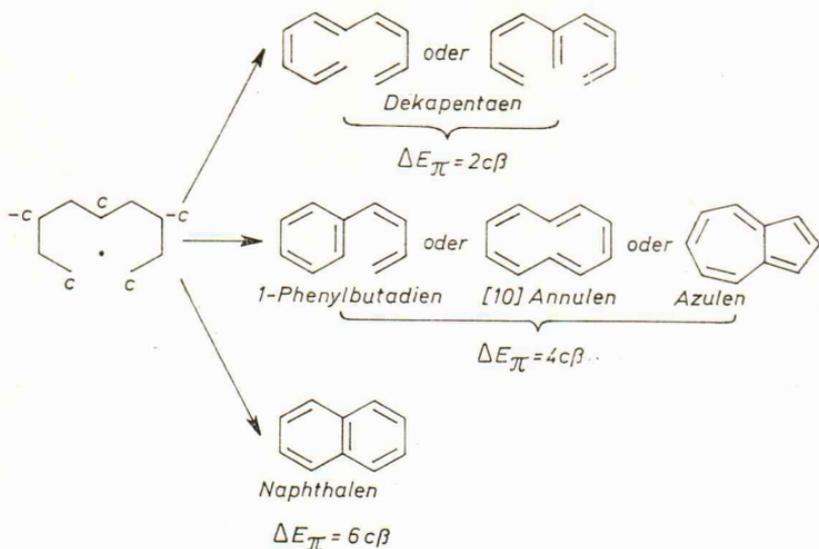


Bild 22. Abschätzung der  $\pi$ -Delokalisierungsenergien von 10  $\pi$ -Elektronensystemen nach Dewar ( $c = 1/\sqrt{5}$ )

Die größte Stabilisierung wird bei der Bildung des Naphthalens beobachtet, das tatsächlich aromatische Eigenschaften besitzt, wenn auch nicht so ausgeprägte wie das Benzen. Auf analoge Weise läßt sich zeigen, daß Pentalen und Heptalen antiaromatisch sind (s. Bild 23).

### Das Dewarsche Aromatizitätskonzept

Die allgemeinere Dewarsche Regel kann man wie folgt formulieren:

*Um den Charakter, eines geradzahligen alternierenden Cyclopolyens zu bestimmen, muß man das ungeradzahlige alternierende System betrachten, das man aus dem ursprünglichen Cyclus durch Entfernen eines Kohlenstoffatoms erhält. Die Verknüpfung dieses ungeradzahligen alternierenden Systems mit einer Methylgruppe führt entweder zu einem geradzahligen cyclischen oder nichtcyclischen alternierenden*

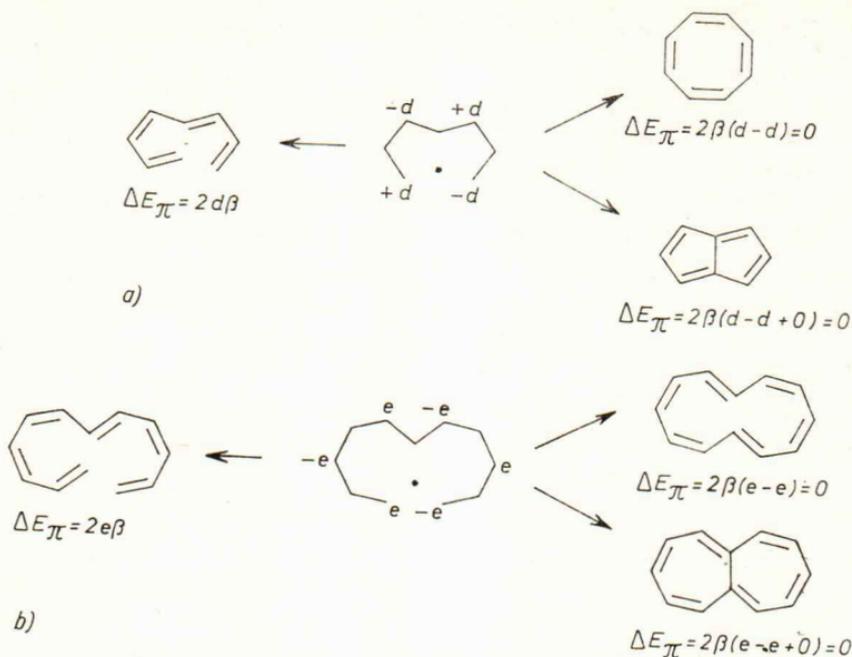


Bild 23. Abschätzung der  $\pi$ -Delokalisierungsenergien nach Dewar  
 a) von 8  $\pi$ -Elektronensystemen ( $d = 1/2$ )  
 b) von 12  $\pi$ -Elektronensystemen ( $e = 1/\sqrt{6}$ )

*System. Das cyclische System ist nur dann stabiler als ein beliebiges anderes aus der Zahl der Verbindungen mit offener Kette, d. h. aromatisch, wenn die Koeffizienten der entsprechenden Atome im nichtbindenden MO des ungeradzahigen Systems gleiche Vorzeichen haben. Im anderen Fall ist der Ring antiaromatisch.*

Die Dewarsche Aromatizitätsregel wird erfüllt, wenn der betrachtete Ring  $(4n + 2)$   $\pi$ -Zentren hat, und sie ist nicht erfüllt, wenn die Zahl der  $\pi$ -Zentren gleich  $4n$  ist. Daraus folgt die erweiterte

## Regel der Aromatizität nach *Dewar* und *Hückel*

*In einem polycyclischen alternierenden Kohlenwasserstoff ist ein Ring mit  $(4n + 2)$   $\pi$ -Zentren aromatisch, ein Ring mit  $4n$   $\pi$ -Elektronen antiaromatisch.*

Von *Dewar* wurden auch noch andere Regeln aufgestellt, die es gestatten, ein beliebiges Cyclopolymen den aromatischen oder antiaromatischen Verbindungen zuzuordnen. Wir verzichten hier auf ihre Erörterung und verweisen den Leser auf die ausgezeichnete Monographie von *Dewar* und *Dougherty*<sup>1</sup>.

Nach allem in den voranstehenden Abschnitten Gesagten wird der Leser unschwer erkennen, daß die *Dewarsche* Theorie ihrem Wesen nach topologisch ist, obwohl in ihr die Terminologie und Methoden der Graphentheorie nicht explizit verwendet werden.

Ein anderes, schon klar topologisches Herangehen zur Beschreibung der Stabilität konjugierter cyclischer Systeme stammt von den amerikanischen Wissenschaftlern *M. J. Goldstein* und *R. Hoffmann*.<sup>2</sup> Ihrer 1971 ausgearbeiteten Methode ist der folgende Abschnitt gewidmet.

### 4.3. Pseudosymmetrie, Topologie, Aromatizität

Wie man die einen Enden mit den anderen verknüpft

Jeden cyclisch konjugierten Kohlenwasserstoff kann man sich zusammengesetzt denken aus einigen, auf bestimmte Weise miteinander verknüpften Polyenfragmenten, die im folgenden kurz Bänder genannt werden. Unser Ziel ist es zu klären, wie die Art und Weise der Verknüpfung dieser Bän-

---

1 s. die Literaturempfehlung zu diesem Abschnitt

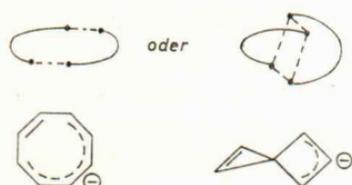
2 *Goldstein, M. J.; Hoffmann, R.*: J. Amer. chem. Soc. 93 (1971) S. 6193

der die Stabilität der daraus aufgebauten organischen Moleküle oder Ionen beeinflusst.

Für ein einzelnes Band gibt es nur eine einzige Möglichkeit, seine Enden zu verknüpfen:



Wenn ein System aus zwei Polyenbändern zusammengesetzt werden soll, dann können sich diese auf zweierlei topologisch nichtäquivalente Weise miteinander verbinden:



Im ersten Fall ist jedes Ende des einen Bandes mit nur einem Ende des anderen Bandes verknüpft. Eine solche Topologie der Verbindung von Enden nennt man *pericyclisch*. Im zweiten Fall ist jedes Ende des einen Bandes mit den beiden Enden des anderen Bandes verbunden. Diese Topologie nennt man *spirocyclisch*.

Die Topologie der Verbindung dreier Bänder ist noch mannigfaltiger. Im folgenden sind die wichtigsten Beispiele aufgeführt:

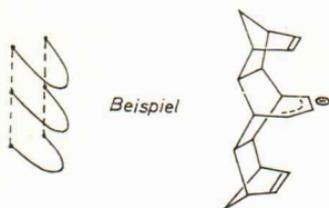
die *pericyclische* Verknüpfung der Bänder,



die *longicyclische* Verknüpfung der Bänder (»faßartig«),

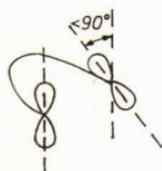


und die *laticyclische* Verknüpfung der Bänder (»leiterartig«).



Die erlaubten Wechselwirkungen zwischen den Bändern

Zur Vereinfachung der weiteren Erörterungen wollen wir die Möglichkeiten hinsichtlich der Art und Weise der Wechselwirkungen zwischen den Bändern eingrenzen. Wir gehen erstens davon aus, daß die Bänder nur durch ihre Enden miteinander in Wechselwirkung treten. Zweitens darf die Verdrehung der Bänder  $90^\circ$  nicht überschreiten.



Und drittens sollen die beiden Enden eines jeden Bandes völlig gleichartig miteinander in Wechselwirkung treten, d. h. mit der gleichen Anzahl anderer Enden und unter Ausbildung des gleichen Bindungstyps (von  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Bindungen).

Die Pseudosymmetrie der Bandorbitale

Im Folgenden wird uns die Symmetrie der Bandorbitale bezüglich der Spiegelebene  $\psi$  interessieren (s. Bild 24).

Selbstverständlich ist diese Ebene keine richtige Symmetrieebene, weil wir die konkreten geometrischen Eigenschaften des Bandes vernachlässigen und besonders seine Verdre-

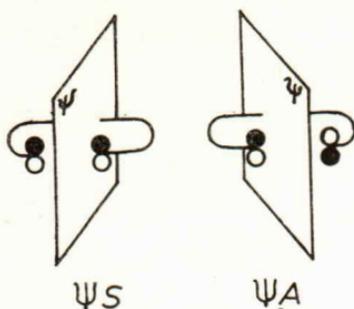


Bild 24. Spiegelung eines pseudosymmetrischen ( $\psi_S$ ) und eines pseudoantisymmetrischen ( $\psi_A$ )  $\pi$ -Orbitalbandes in der Pseudosymmetrieebene

hing sowie die mögliche Anwesenheit verschiedener Substituenten an seinen Enden unberücksichtigt lassen. Der Terminus selbst, »Spiegelung in der Ebene« hat hier nicht die Bedeutung der Spiegelung eines Gegenstandes. Vielmehr ist hier die Frage, dreht sich der Gegenstand beim Übergang hinter die Spiegelebene oder nicht, und – bezogen auf die Koeffizienten der endständigen  $p_x$ -AO des Bandes – ändern sich die Vorzeichen dieser Koeffizienten bei der »Spiegelung« in der Ebene oder nicht. Je nachdem spricht man entweder von pseudosymmetrischen ( $\psi_S$ ) oder pseudoantisymmetrischen ( $\psi_A$ ) MO. Die Ebene  $\psi$  nennt man Pseudosymmetrieebene.

### Wechselnde Pseudosymmetrien

Wenn man jetzt das folgende Diagramm betrachtet, in dem die relative energetische Lage der MO in der Reihe der Polyene abgebildet ist (s. Bild 25), so erkennt man leicht, daß die Pseudosymmetrien dieser MO alternieren, wobei das energetisch niedrigste Orbital stets zum Typ  $\psi_S$  gehört.

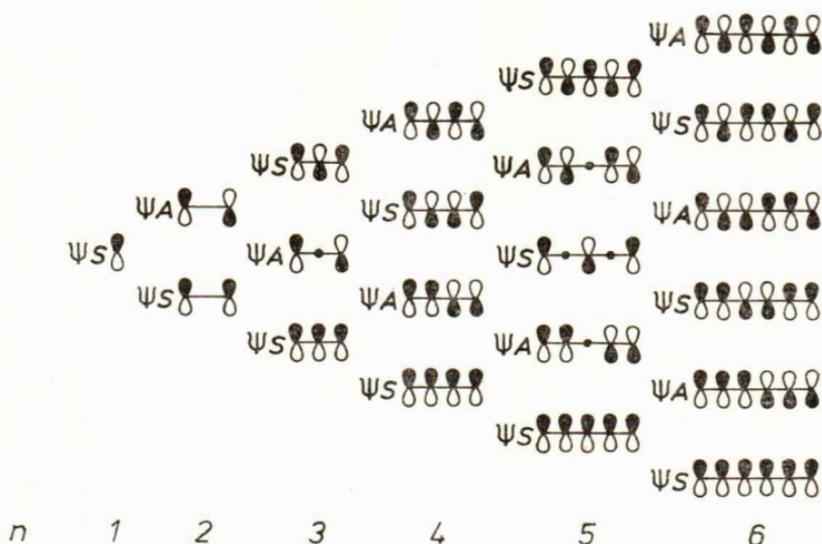
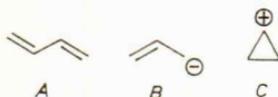


Bild 25. Pseudosymmetrie der  $\pi$ -Orbitale der kürzesten Polyenbänder (Zur Betonung der Knoteneigenschaften wurden alle AO-Koeffizienten gleich groß gewählt.)

### Die Klassifizierung der Bänder

Kommen wir nun nach der Klassifizierung der Molekülorbitale der Polyenfragmente zur Klassifizierung der Bänder selbst. Sie kann auf verschiedene Weise erfolgen. Manchmal genügt es, sich darauf zu beschränken, die Zahl der  $\pi$ -Elektronenzentren ( $n$ ) und die Ladung ( $z$ ) des Polyens anzugeben, indem man jedem Band das Symbol  $n^z$  beifügt. Dann entsprechen z. B. den Fragmenten A bis C die Symbole  $4^0$ ,  $3^-$  und  $1^+$ .



Man kann aber auch – und für unsere Zwecke ist das notwendig – die Bänder dadurch klassifizieren, daß man die Besetzung und die Pseudosymmetrien der höchsten besetzten

MO (HOMO) und der niedrigsten vakanten MO (LUMO)<sup>1</sup> in Betracht zieht. Danach lassen sich alle Polyenbänder vier Typen zuordnen (s. Bild 26, oberer Teil). Um nicht jedes Mal das Lageschema der MO zeichnen zu müssen, codiert man jedes Schema durch eine bestimmte Zahl. Goldstein und Hoffmann schlugen dazu folgendes Verfahren vor: Es ist jedem Band die Zahl  $(n - z) \bmod 4$  zuzuschreiben, wobei die arithmetische Operation  $\bmod 4$  die Subtraktion des Vierfachen der größtmöglichen Zahl, d. h.  $4q$  (mit  $q = 0, 1, 2 \dots$ ), von  $(n - z)$  bezeichnet.<sup>2</sup> Somit ist  $(n - z) \bmod 4$  der Rest der Division von  $(n - z)$  durch 4. Selbstverständlich muß  $4q$  kleiner oder gleich  $(n - z)$  sein. Wenn  $(n - z) < 4$  ist, dann muß der Subtrahend  $4q$  gleich Null sein ( $q = 0$ ). So z. B. ist dem Butadienfragment ( $4^\circ$ ) die Zahl  $(4 - 0) \bmod 4 = 4 \bmod 4 =$

	LUMO	$\Psi_A$ —	$\Psi_A$ —	$\Psi_S$ —	$\Psi_S$ —
	HOMO	$\Psi_S \uparrow$	$\Psi_S \uparrow$	$\Psi_A \uparrow$	$\Psi_A \uparrow$
$(n - z) \bmod 4 :$	1	2	3	0	
Beispiele:	$2^+$	$2^0$	$2^-$	$2^{--}$	
	$3^{++}, 3^{--}$	$3^+$	$3^0$	$3^-$	
	$4^-$	$4^{++}, 4^{--}$	$4^+$	$4^0$	
	$5^0$	$5^-$	$5^{++}, 5^{--}$	$5^+$	
	$6^+$	$6^0$	$6^-$	$6^{++}, 6^{--}$	
	$7^{++}, 7^{--}$	$7^+$	$7^0$	$7^-$	

Bild 26. Vier Typen der Orbitalsymmetrie und Orbitalbesetzung, dargestellt an einigen repräsentativen Polyenbändern

1 HOMO von engl. highest occupied molecular orbital, LUMO von engl. lowest unoccupied molecular orbital.

2 Man beachte, daß  $(n - z)$  gleich der Zahl der an der Konjugation beteiligten  $\pi$ -Elektronen des Systems ist.

$4 - 4 = 0$  zuzuordnen, dem Butadienyl-Anion ( $4^-$ ) die Zahl  $(4 - (-1)) \bmod 4 = 5 \bmod 4 = 1$  beizufügen usw.

Man ersieht leicht, daß der Ausdruck  $(n - z) \bmod 4$  nur die Werte 0, 1, 2 und 3 annehmen kann, die jeweils einem der im Bild 26 angegebenen Schemata eindeutig zugeordnet worden sind.

### Die nichtcyclische Verknüpfung von Bändern

Damit sind die notwendigen Vorbemerkungen zur Verknüpfung der Bänder abgeschlossen. Zunächst verknüpfen wir zwei Bänder jeweils an einer Stelle. Dabei erhält man ein neues acyclisches Polyenfragment, das wir intermediär nennen. Wenn die wechselwirkenden Orbitale der Ausgangsbänder die gleiche Pseudosymmetrie hatten, z. B.  $\psi_S$ , dann haben die aus ihnen hervorgegangenen beiden MO des intermediären Bandes verschiedene Pseudosymmetrie,  $\psi_S$  und  $\psi_A$ . Dabei ist die Energie des intermediären MO mit  $\psi_S$  niedriger, die Energie des  $\psi_A$ -MO höher als die Energien der beiden ursprünglichen  $\psi_S$ -MO (s. Bild 27a). Das Gleiche gilt für die Wechselwirkung zweier  $\psi_A$ -MO (s. Bild 27b).

Wenn jedoch die MO verschiedener Pseudosymmetrie miteinander in Wechselwirkung treten, dann ist die Energie des intermediären  $\psi_A$ -MO niedriger als die Energie der Ausgangsorbitale (s. Bild 27c). Wir stellen fest, daß die wechselwirkenden Endorbitale aller energetisch höherliegenden intermediären MO sich in Antiphase befinden und daher nicht überlappen. Dadurch wird auch klar, daß sie auf der Energieskala höher liegen als die anderen MO. Für die niedrigerliegenden MO gilt das Gegenteil.

### Der Ring wird geschlossen

Beim Ringschluß müssen die niedrigliegenden intermediären MO ebenfalls vereinigt werden, d. h., ihre endständigen  $p$ -Elektronenwolken müssen überlappen. Das ist jedoch nur

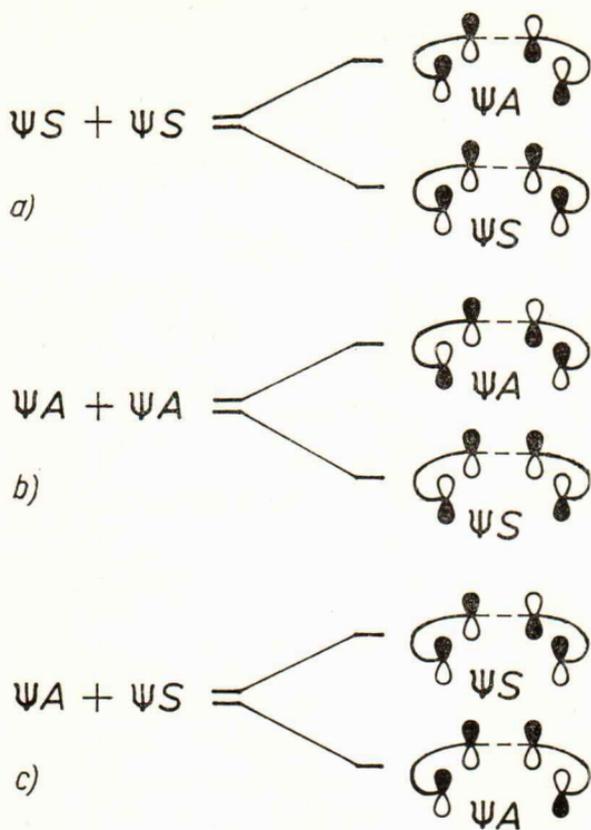


Bild 27. Muster der nichtcyclischen Wechselwirkung zweier Polyeinbänder (Erläuterungen zu a) bis c) s. Text)

möglich, wenn die MO der Ausgangsbänder die gleiche Pseudosymmetrie haben (s. Bild 27).

Außerdem ändert sich die Energie der intermediären MO beim Ringschluß in Abhängigkeit von ihrer Pseudosymmetrie — die Energie des  $\psi_A$ -MO wird erhöht, die des  $\psi_S$ -MO erniedrigt (s. Bild 28).

Wir vermeiden hier bewußt die Verwendung der Begriffe »bindende«, »antibindende« und »nichtbindende« MO, weil im Rahmen der *Hückel*-Methode für das Band eines beliebigen Typs, z. B. 0, das HOMO bindenden (für die Systeme 4°,

### Typ des topologischen Bandes:

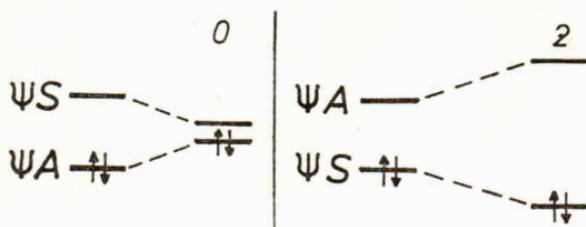


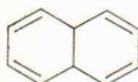
Bild 28. Pericyclische Wechselwirkung der Enden eines Polyenbandes der Typen 0 und 2

$8^{\circ}$ ), nichtbindenden ( $3^{\ominus}$ ,  $7^{\ominus}$ ) und sogar antibindenden  $2^{\ominus}$ ,  $6^{\ominus}$ ) Charakter haben kann. Das Gleiche gilt selbstverständlich auch für das LUMO.

### Die Stabilität der Pericyclen

Hier und im weiteren werden wir aus Gründen der Übersichtlichkeit unsere Darlegungen auf Beispiele beschränken, bei denen nur Polyenbänder des geradzahligen Typs (0 und 2) miteinander in Wechselwirkung treten. Wenn wir weiterhin nur solche Pericyclen betrachten, die aus zwei Polyenbändern gebildet werden, dann genügt es, die drei möglichen Fälle der Wechselwirkung zweier solcher Bänder zu behandeln:  $0 + 0$ ,  $0 + 2$  und  $2 + 2$ .

Wenn zwei Bänder des Typs 0 miteinander wechselwirken, dann resultiert bei der Bildung des Pericyclus keine effektive Stabilisierung, wie aus Bild 29a ersichtlich ist: zwei Elektronen haben höhere und zwei niedrigere Energie. Als Beispiel für ein nichtstabilisiertes System kann das cis-9,10-Dihydro-naphthalen ( $4^{\circ} + 4^{\circ}$ ) dienen, das erstmalig 1963 erhalten wurde:



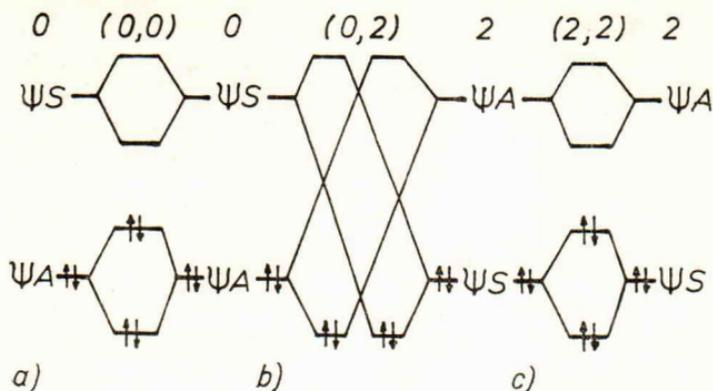


Bild 29. Diagramm der pericyclischen Wechselwirkung zweier Pseudosymmetrie-Bänder (Erläuterungen zu a) bis c) s. Text)

Der Fall der  $(2 + 2)$ -Wechselwirkung ist analog dem vorangegangenen (s. Bild 29c). Als Beispiel kann das Norbornadien-Molekül (Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien) angeführt werden, das zum Typ  $(2^\circ + 2^\circ)$  gehört und eine recht reaktionsfähige Verbindung ist:



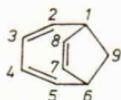
Ein weiteres Beispiel ist das Dewar-Benzen (Bicyclo[2.2.0.]hexa-2,5-dien), das 1963 erhalten wurde.



Diese Verbindung ist nicht stabil. Sie wandelt sich bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von etwa 2 Tagen in normales Benzen um.

Nur bei der pericyclischen Wechselwirkung zweier Bänder verschiedenen Typs, z. B. im Falle einer  $(0 + 2)$ -Wechselwirkung, entsteht ein stabilisiertes System (s. Bild 29b). Wir erinnern an dieser Stelle hier noch einmal daran, daß bei der Aufstellung des Schemas der relativen Lage der MO im Bild 29 lediglich die Wechselwirkung zwischen den MO gleicher Pseudosymmetrie berücksichtigt wurde.

Im weiteren werden wir den Typ des erhaltenen cyclischen Kohlenwasserstoffs mit dem Symbol  $(k,l)$  kennzeichnen, wobei  $k$  und  $l$  die Typen der ihn bildenden Polyenbänder angeben. Als Beispiel für einen relativ stabilen Pericyclus vom Typ  $(0,2)$  sei das Bicyclo[4.2.1]nona-2.4.7-trien angeführt,



von dem ein Derivat (das 9-Methylbicyclo[4.2.1]nona-2.4.7-trien-9-ol) erstmals 1963 aus dem aromatischen Dianion des Cyclooctatetraens erhalten wurde. Bicyclo[4.2.1]nona-2.4.7-trien ist thermisch recht beständig, es übersteht Temperaturen bis  $450^\circ\text{C}$  ohne wesentliche Zersetzung und erfährt erst bei der Bestrahlung mit UV-Licht irreversible Veränderungen.

Einige Verbindungen vom Typ  $(2,2)$  bzw.  $(0,0)$  lagern sich relativ leicht in  $(0,2)$ -Pericyclen um. So entsteht z. B. aus dem instabilen Tricyclo[4.4.1]undeca-2.4.7.9-tetraen spontan das aromatische 1.6-Methanocyclodecapentaen:



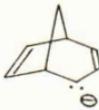
In Tabelle 1 sind die gewonnenen Ergebnisse bezüglich der Stabilität der Pericyclen zusammengestellt.

### Spirocyclen

Wir wenden uns jetzt der spirocyclischen Topologie der Verknüpfung zweier Bänder zu. Wie schon bei den Pericyclen werden wir auch hier nur die Wechselwirkung der Orbitale gleicher Pseudosymmetrie berücksichtigen.

Allerdings erfordert die neue Topologie die Einführung neuer Einschränkungen hinsichtlich der Art und Weise, wie die Bänder in Wechselwirkung treten. Bei der Wechselwir-

Tabelle 1. Stabilisierte Peri- und Spirocyclen vom Typ (0,2)

Anzahl der Polyenbänder	Topologie des Cyclus	Typ des stabilisierten Cyclus	Anzahl der $\pi$ -Elektronen in jedem Band	Gesamtzahl der $\pi$ -Elektronen	Beispiel
2	pericyclisch	(0,2)	$4q$ ; $4q + 2$	$4q' + 2$	Bicyclo[3,2,1]-oktadienyl-Anion  $3^\circ + 2^\circ$
2	spiro-cyclisch	(0,2)	$4q$ ; $4q + 2$	$4q' + 2$	Spiro[2,4]hepta-1,4,6-trien-1,2-diethyl  $4^\circ + 2^\circ$

kung zweier MO vom Typ  $\psi S$  erfolgt weder eine wesentliche Erniedrigung noch Erhöhung ihrer Energie. Daher richten wir bei der Betrachtung stabiler Spirocyclen unser Hauptaugenmerk auf die  $\psi A$ -MO.

Wiederum unterscheiden wir die drei Fälle der Bänderwechselwirkung:  $0 + 0$ ,  $0 + 2$  und  $2 + 2$ . Wenn man die gleichen Überlegungen anstellt wie bei den Pericyclen, kommt man leicht zu dem Schluß, daß nur Spirocyclen des Typs (0, 2) stabil sind.

Leider gibt es bis jetzt erst wenig experimentelles Material über ungesättigte spirocyclische Systeme, so daß die Zahl der Beispiele in diesem Fall begrenzt ist (s. Tabelle 1).

## Longicyclen

Wie schon früher festgestellt wurde, ist die longicyclische Topologie charakteristisch für Verbindungen, die wenigstens drei Polyenbänder enthalten. Wir werden im folgenden die Bedingungen für die Stabilisierung der Longicyclen ableiten und betrachten zu diesem Zweck Bild 30, in dem die verschiedenen Fälle der Endorbitalüberlappung dreier Polyenbänder, die den Longicyclus bilden, dargestellt sind.

Wir lassen zunächst die Existenz eines dritten (im Bild 30 des oberen) Bandes unberücksichtigt. Dann läßt sich der verbliebene Pericyclus bezüglich der beiden Ebenen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  dadurch charakterisieren, daß man die Pseudosymmetrie der

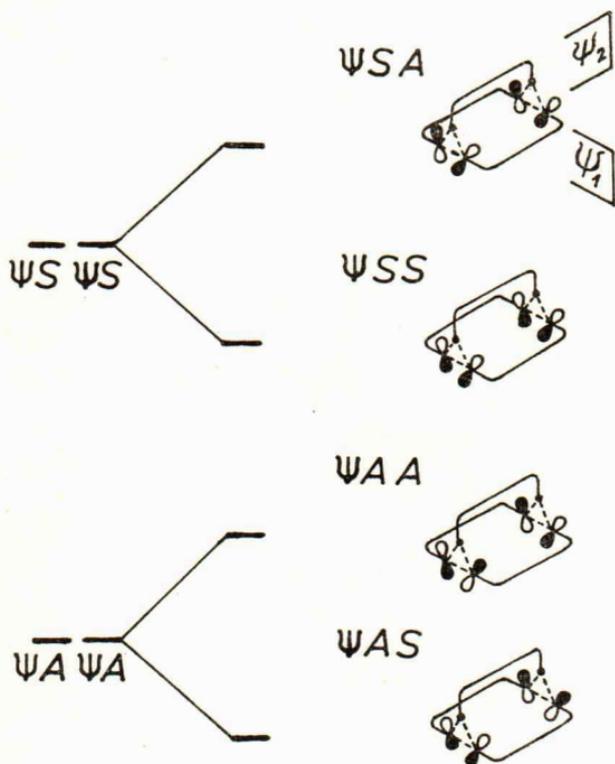


Bild 30. Longicyclische Topologie als Wechselwirkung eines Pericyclus unterschiedlicher Pseudosymmetrie mit einem Polyenband

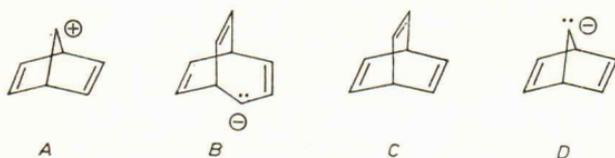
Endorbitale der Bänder angibt, aus denen er gebildet wird. Wenn die Orbitale zweier pericyclisch wechselwirkender Bänder zum Typ  $\psi_{AA}$  oder  $\psi_{SA}$  gehören, dann können die Enden des dritten Bandes effektiv mit diesen Orbitalen überlappen und alle drei Bänder erweisen sich als gebunden. In diesem Fall muß das dritte Band pseudosymmetrisch zur Ebene  $\psi_1$  sein, wenn die zwei anderen Bänder zum Typ  $\psi_{SA}$  gehören, und pseudoantisymmetrisch bezüglich der gleichen Ebene bei einem Pericyclus vom Typ  $\psi_{AA}$ . Eine effektive longicyclische Verknüpfung dreier Polyenbänder ist demzufolge nur in den Fällen einer  $(\psi_A + \psi_{AA})$ - und  $(\psi_S + \psi_{SA})$ -Wechselwirkung möglich (s. Bild 30).

Wie schon in den vorangegangenen Beispielen wollen wir nur die Wechselwirkung von Bändern geraden Typs betrachten, d. h., wir beschränken uns auf die Fälle  $0 + (0 + 0)$ ,  $0 + (0 + 2)$ ,  $0 + (2 + 2)$  sowie  $(0 + 0) + 2$ ,  $(0 + 2) + 2$  und  $(2 + 2) + 2$ .

Die runden Klammern geben an, daß zunächst die Orbitale zweier pericyclisch verknüpfter Bänder betrachtet werden und erst danach die Änderung der Orbitalenergien infolge ihrer Wechselwirkung mit dem dritten Band. Die entsprechenden Molekülorbitaldiagramme sind im Bild 31 wiedergegeben.

Aus diesen Diagrammen ergibt sich die Schlußfolgerung, daß nur Longicyclen vom Typ  $(0,2,2)$  und  $0,0,2)$  stabilisiert sind.<sup>1</sup>

So ist das 7-Norbornadienyl-Kation A (Typ  $0,2,2$ ) sehr stabil, und 1968 wurde erstmals über die Existenz des stabilen Carbanions B (Typ  $0,0,2$ ) berichtet:



1 Diese Aussage hängt nicht von der Reihenfolge ab, mit der die einzelnen Bänder in Wechselwirkung treten:  $(0 + 2) + 2$  oder  $0 + (2 + 2)$  usw.

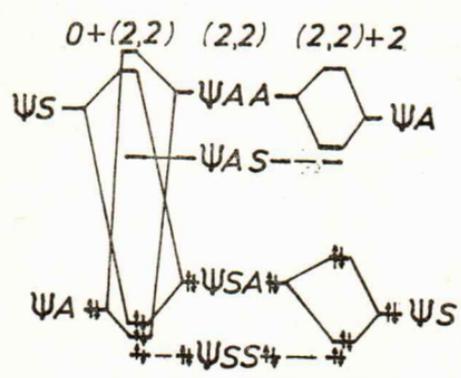
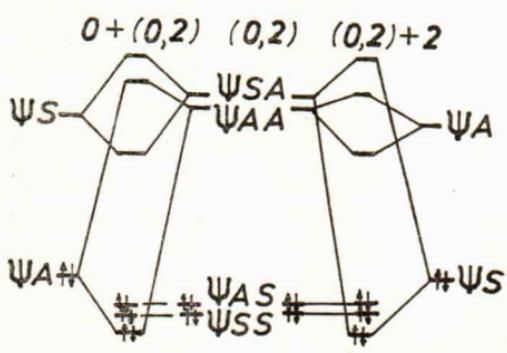
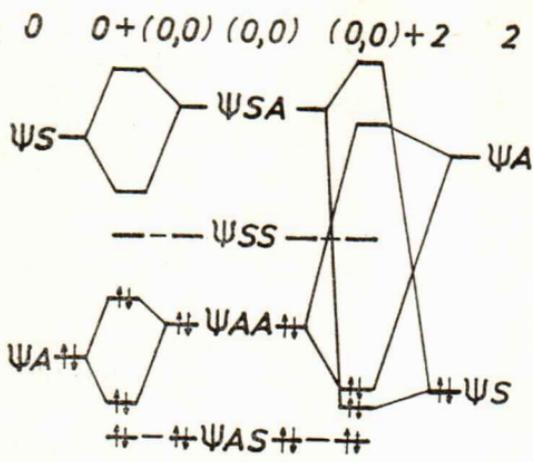


Bild 31  
 Diagramm der  
 longicyclischen  
 Wechselwirkung  
 dreier Polyebänder

Dahingegen sind Longicyclen der anderen Typen, wie z. B. das Barrelen C und das 7-Norbornadienyl-Anion D, beide vom Typ (2,2,2), nicht stabilisiert.

## Laticyclen

Die von *Goldstein* und *Hoffmann* durchgeführte Analyse der Laticyclen ergab, daß nur Verbindungen vom Typ (0,0,2), (2,2,0), (0,2,0) und (2,0,2) stabilisiert sein sollten, die beiden letztgenannten besonders. Zuverlässige experimentelle Angaben, die diese Schlüsse stützen könnten, stehen bisher nur ungenügend zur Verfügung.

## Bemerkungen zur Terminologie

Bei der Besprechung der einzelnen Systeme wurden zu ihrer Charakterisierung die Adjektive »stabilisiert« und »nicht-stabilisiert« verwendet. In unserem Kontext besagt der Ausdruck »stabilisierter Ring«, daß bei der Bildung des Ringes aus Polyebändern die Energie der entsprechenden  $\pi$ -MO erniedrigt wird. Im anderen Fall spricht man von der Destabilisierung des Ringes. Wir meinen also die größere oder kleinere Stabilität des cyclischen Kohlenwasserstoffs im Vergleich zu den isolierten Polyebändern, wobei allerdings hier nur von der  $\pi$ -Elektronenenergie des Systems die Rede ist.

Die Destabilisierung eines Ringes ist in der Regel von einer höheren Reaktionsfähigkeit des Systems begleitet. Der umgekehrte Schluß ist allerdings unzulässig, weil im oben genannten Sinne stabilisierte Systeme ebenfalls sehr reaktionsfähig sein können infolge der Anwesenheit einer elektrischen Ladung, ungepaarter Elektronen oder auch aus anderen Gründen.

## Neue Definitionen

Folglich ist die Stabilisierung cyclischer konjugierter Systeme maßgeblich durch ihre Topologie bestimmt. So sind Kohlenwasserstoffe, die aus drei Polyenbändern zusammengesetzt sind und zum Typ (2,2,2) gehören, d. h.  $(4q + 2)$   $\pi$ -Elektronen enthalten, im Falle einer pericyclischen Topologie stabilisiert<sup>1</sup> (z. B. Benzen), während die entsprechenden Longi- und Laticyclen destabilisiert sind. Im Falle eines cyclischen, aus drei Bändern bestehenden Kohlenwasserstoffs vom Typ (2,2,0) gilt das Gegenteil. Somit wird die Vorhersage der Richtung einiger sigmatroper Umlagerungen möglich, die unter Änderung der Topologie des Systems verlaufen, z. B.



Goldstein und Hoffmann schlugen die Einführung der neuen Begriffe »Bicycloaromatizität« und »Antibicycloaromatizität« vor. Bicycloaromatisch nannten sie bicyclische konjugierte Kohlenwasserstoffe, die  $4q$   $\pi$ -Elektronen enthalten und als Lati- oder Longicyclen stabilisiert sind. Als antibicycloaromatisch bezeichnen sie konjugierte bicyclische Systeme mit  $(4q + 2)$   $\pi$ -Elektronen, die in den angegebenen Formen destabilisiert sind.

Die Zukunft wird zeigen, ob eine solche Klassifikation nützlich ist; es steht jedoch außer Zweifel, daß die Topologie eines cyclischen Polyens seine Eigenschaften entscheidend beeinflusst.

---

1 Obwohl wir die Stabilisierungsbedingungen für Pericyclen, die aus drei Bändern gebildet werden, nicht besprochen haben, kann der Leser dieses Resultat ohne Mühe selbst ableiten.

---

## 5. Moleküle mit mechanischer Bindung

---

*»Obwohl es zwischen uns keine Bindung gibt, sind wir für immer verbunden.«*

*S. Aikins*

Bisher wurde die Anwendung der Graphentheorie beim Studium der Elektronenstruktur von Molekülen besprochen. In diesem Abschnitt wird über Vorstellungen berichtet, die in die Stereochemie eingegangen sind zur Charakterisierung von neuen, ungewöhnlichen Typen chemischer Verbindungen: der Catenane, Rotaxane und Knotenverbindungen.

### 5.1. Topologische Isomerie und topologische Bindung

Werden zwei cyclische Moleküle kettengliedartig miteinander verknüpft, dann erhält man eine Anordnung, bei der die beiden Ringe, obwohl nicht durch eine chemische Bindung miteinander verbunden, ein einheitliches Ganzes bilden. Eine solche Bindung nennt man topologisch, und die verketteten Moleküle sind ein topologisches Isomeres der beiden einzelnen Molekülkomponenten. Verbindungen dieses Typs gehören zur Klasse der Catenane (von lateinisch *catena* – Kette) (s. Bild 32a).

Einen anderen Typ der Verknüpfung von Molekülen ohne chemische Bindung erhält man, wenn ein lineares Molekül durch ein makrocyclisches Molekül hindurchgeführt wird und sperrige Gruppen an beiden Enden ein Herausgleiten des Ringes verhindern. Dann ist das erhaltene System ein topologisches Isomeres vom Typ »Hantel im Ring« (s. Bild 32b). Derartige Verbindungen nennt man Rotaxane (von lateinisch *rota* – Rad und *axis* – Achse).

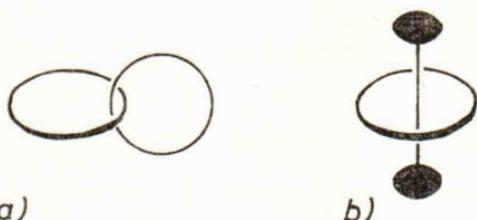


Bild 32. Moleküle mit topologischer Bindung (schematisch)  
 a) Catenan      b) Rotaxan

Es gibt eine weitere Art topologischer Isomerie, das »Molekül im Käfig«. Formal könnte man hierzu auch die Einschlußverbindungen (Clathrate)<sup>1</sup>, carbidartige metallorganische Cluster, Kryptate (z. B. ein Alkalimetallion innerhalb eines makrocyclischen Liganden) und andere Systeme zählen. Bei diesen existiert jedoch eine chemische Wechselwirkung zwischen den Teilchen im Inneren des Systems und seiner Umgebung.

Einige andere Typen topologischer Isomerer existieren vorerst nur auf dem Papier. Von den verschiedenen Klassen topologischer Strukturen konnten bisher nur die Catenane und Rotaxane experimentell untersucht werden.

## 5.2. Wie Glieder einer Kette

### Die cyclische Verflechtung

Die Idee, Moleküle zu konstruieren, die aus zwei miteinander verketteten Ringen bestehen, wurde bereits zu Beginn unseres Jahrhunderts von dem deutschen Chemiker *R. Willstätter* geäußert. Die ersten Versuche zur Synthese von Catenanen führten jedoch nicht zum Erfolg. Um einen Ring durch einen anderen hindurch zu führen, sind Ringe erfor-

<sup>1</sup> Mehr über Clathrate erfährt der Leser in der Broschüre von *I. N. Semenov* und *K. V. Ovčinnikov* »Interessante anorganische Verbindungen«. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1975.

derlich, die mindestens 20 Atome im Ring enthalten. Solche Makrocyclen lernte man erst Mitte der fünfziger Jahre zu synthetisieren. In den Jahren 1956 bis 1958 beschäftigten sich plötzlich mehrere Forschergruppen mit dem Problem ihrer Synthese: *A. Lüttringhaus* an der Universität Freiburg/Br., *F. Cramer* in Heidelberg sowie *H. Kohler* und *M. Dieterich* in Tübingen, doch vorerst wiederum ohne Erfolg.

### Die statistische Synthese

Bereits 1952 wurde die Möglichkeit der zufälligen Bildung eines Catenans bei Polymerisationsreaktionen, z. B. im Polyphosphornitrilchlorid, geäußert. 1960 erhielt *E. Wasserman* den ersten zuverlässigen Beweis für die Bildung eines Catenans. Das Prinzip seiner Methode bestand darin, daß bei der Cyclisierung linearer Moleküle in Gegenwart anderer, makrocyclischer Moleküle eine gewisse, wenn auch nur sehr geringe Wahrscheinlichkeit besteht, daß die cyclisierende Kette durch einen Ring gefädelt ist,

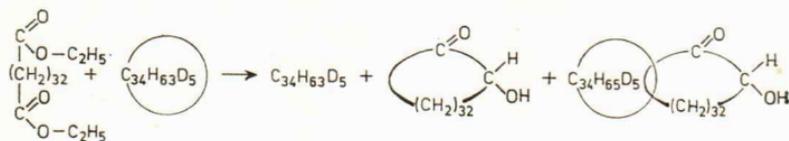


oder daß sich zwei lineare Moleküle im Moment der Cyclisierung »verketten«:

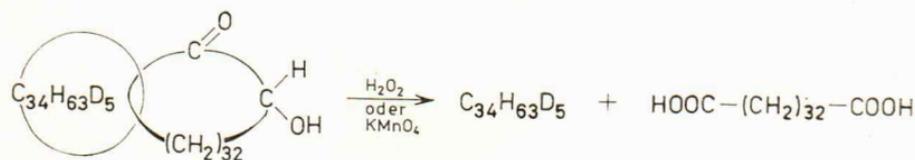


Je länger das Molekül ist, umso größer ist die Wahrscheinlichkeit einer solchen Verflechtung, umso schwieriger ist es allerdings auch, mit solchen Molekülen zu arbeiten, weil ihre Löslichkeit mit steigender Kettenlänge abnimmt und die wachstartige Konsistenz die Reinerhaltung sehr erschwert. *Wasserman* unterwarf in Gegenwart eines partiell deuterierten Cyclotetratriacontans ( $C_{34}H_{63}D_5$ ) den Diester  $ROOC-(CH_2)_{32}-COOR$  einer Acyloin-Kondensation. Das (nichtdeuterierte) Cyclotetratriacontan war bereits früher von dem

hervorragenden Schweizer Chemiker *L. Ruzicka* im Verlaufe seiner Untersuchungen über die natürlichen Moschus-Duftstoffe hergestellt worden. Das *Wassermansche* Syntheseschema läßt sich folgendermaßen formulieren:



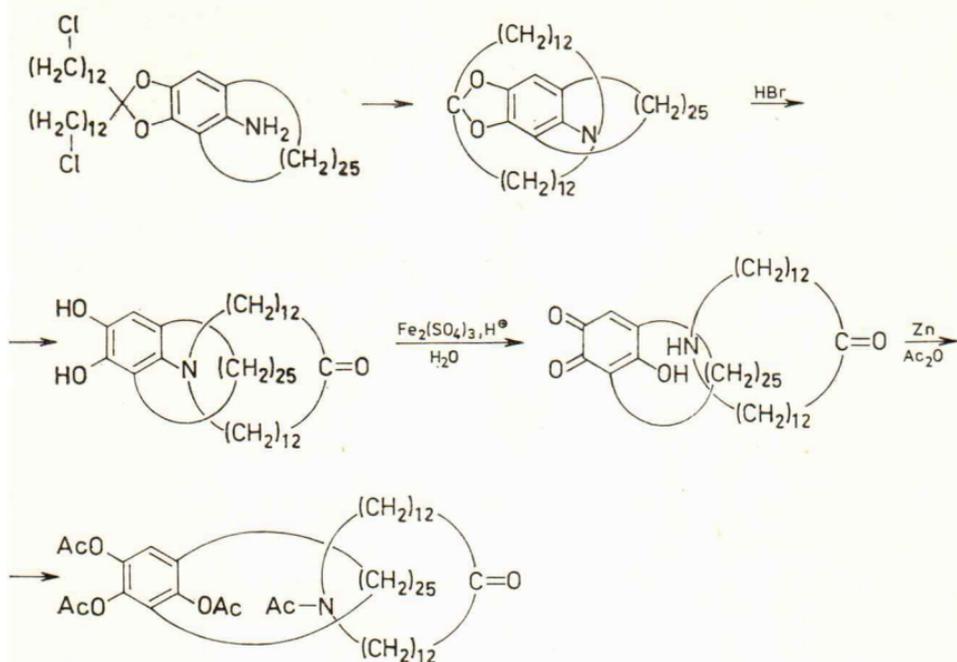
Danach wurde das erhaltene Reaktionsgemisch chromatographisch über Aluminiumoxid oder Silicagel getrennt. Dabei wurde zunächst  $C_{34}H_{63}D_5$  mittels Pentan vollständig eluiert, während das Acyloin mit einem Diethylether-Methanol-Gemisch herausgewaschen werden konnte. Trotz mehrfacher Wiederholung dieser Operationen verblieb ein Rest der deuterierten Verbindung auf der Säule, und erst nach der oxydativen Aufspaltung des Acyloinrings gelang es, den *Ruzicka*-Kohlenwasserstoff  $C_{34}H_{63}D_5$  aus der Kolonne zu waschen.



Demnach mußte der Acyloinring mit dem Cycloalkan  $C_{34}H_{63}D_5$  verkettet gewesen sein. Anfänglich erhielt *Wasserman* lediglich 5,66 mg des öligen Catenans, und die Gesamtausbeute betrug nur 0,0001 0/0. In der Folgezeit erarbeiteten *Wasserman* und Mitarbeiter noch weitere Methoden zur statistischen Synthese von Catenanen.

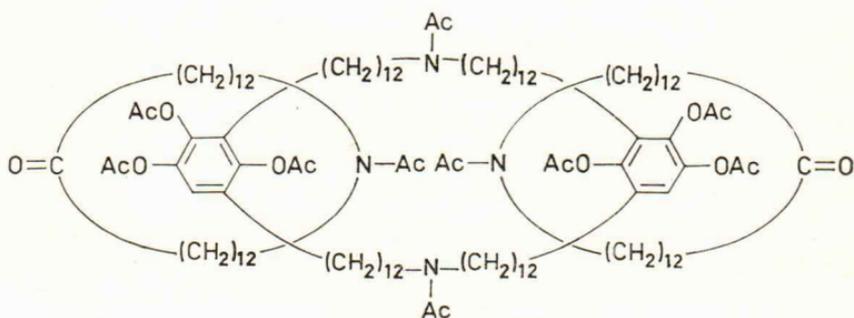
### Die gerichtete Synthese

Im April 1964 realisierten *G. Schill* und *A. Lüttringhaus* an der Universität Freiburg/Br. die gezielte Synthese eines Catenans nach dem folgenden Schema:

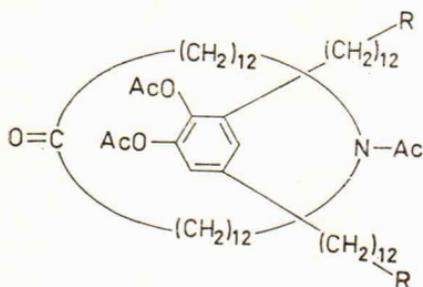


Es war ein langer und schwieriger, aber erfolgversprechender Weg (von insgesamt 20 Syntheseschritten sind hier nur die wichtigsten wiedergegeben), und er garantierte die eindeutige Identifizierung des Catenans. Auch die Produktausbeute war mit mehr als 20 % recht gut.

1969 erhielten *G. Schill* und *C. Zürcher* ein Catenan, das aus drei miteinander verschlungenen Ringen bestand:



Außer Catenanen wurden sowohl durch statistische als auch durch gezielte Synthesen Rotaxane erhalten, von denen eines hier angeführt ist:



Bei R handelt es sich um sperrige Gruppen mit hohem Raumanspruch.

### Catenane in der Natur

1967 entdeckte der amerikanische Biochemiker *J. Vinograd* natürlich vorkommende Catenane. In elektronenmikroskopischen Aufnahmen waren Catena-Ketten bis zum [7]-Catenan deutlich sichtbar. Die Größe der einzelnen Makrocyclen erreicht fast  $5 \mu\text{m}$ . In der Folge wurde gezeigt, daß Catena-Desoxyribonucleinsäuren in der Natur sehr verbreitet sind.

### Synthesen von morgen

Die Suche nach verschiedenen topologischen Isomeren in der Natur und die Versuche ihrer Synthese im Laboratorium hält an. Es wurden viele Synthesekonzeptionen aufgestellt, Reaktionsschemata vorgeschlagen und die Eigenschaften der erwarteten Verbindungen vorhergesagt.

Viele Jahre schon versuchen die Chemiker, verdrillte Moleküle zu erhalten, die in ihrer Struktur an *Möbius*-Bänder erinnern. *H. L. Frisch* und *E. Wasserman* hatten 1961 als erste

auf die Möglichkeit der Existenz solcher Systeme aufmerksam gemacht. Kürzlich ist die erste Totalsynthese eines Möbius-Moleküls gelungen.<sup>1</sup>

Auch bei der Metathese von Cycloolefinen in Gegenwart von Übergangsmetallverbindungen sind Reaktionsabläufe denkbar, in deren Ergebnis es zunächst zur Bildung verdrillter Moleküle und daraus weiter zur Bildung von Catenar- oder Knoten-Verbindungen kommen kann (s. Bild 33).<sup>2</sup>

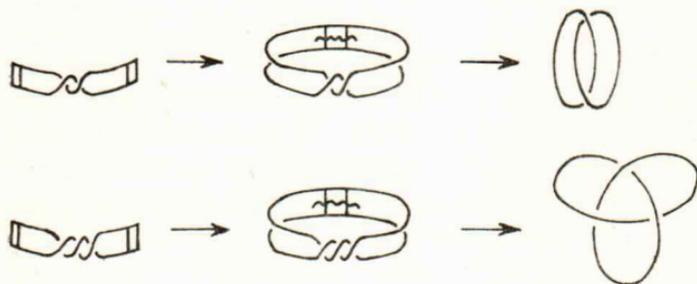


Bild 33. Bildung von Catenanen und Knoten nach dem topologischen Prinzip des Möbius-Bandes (schematisch)

Die Realisierung solcher Synthesen ist vorerst noch »Zukunftsmusik«.

1 Walba, D. M., Richards, R. M. u. Haltiwanger, R. O.: J. Amer. chem. Soc. 104 (1982) S. 3219

2 Über den massenspektrometrischen Nachweis eines durch Metathese enthaltenen Catenans berichtete Wolovsky, R.: J. Amer. chem. Soc. 92 (1970) S. 2132.

---

## 6. Topologische Vorstellungen in der anorganischen Chemie

---

*Wenn bei der Lösung einer Aufgabe  
große Schwierigkeiten auftreten, so ver-  
allgemeinere sie.*

*(Mathematische Weisheit)*

Bisher haben wir die Topologie verschiedener organischer Moleküle betrachtet. In der anorganischen Chemie sind topologische Methoden weniger verbreitet. Deshalb beschränken wir uns in diesem Abschnitt lediglich auf zwei Beispiele: auf die topologische Theorie des Aufbaus von Borwasserstoff-Verbindungen und die Diskussion der Wechselbeziehung zwischen Topologie, Symmetrie und Elektronenaufbau der Koordinationsverbindungen.

### 6.1. Borane - Struktur, Bindung, Topologie

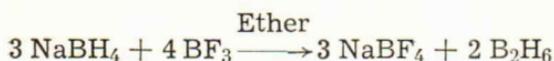
Die Chemie der Borane (andere Bezeichnungen sind Borhydride, Borwasserstoffe) ist gegenwärtig eines der interessantesten Gebiete der anorganischen Chemie, das sich stürmisch entwickelt. Borane werden in Wissenschaft und Technik vielfältig angewendet, vor allem als Raketentreibstoff und für die Herstellung von Präparaten bei der Krebsbehandlung.

Außerdem sind die Borane von großem Interesse für die Theorie der chemischen Bindung, worauf wir im folgenden näher eingehen werden.

## Die ersten Erfolge

Obwohl die ersten Borwasserstoffverbindungen von *P. Johnson* und *L. Taylor* schon im Jahre 1881 erhalten wurden, gilt der deutsche Chemiker *A. Stock* zu Recht als Begründer der Borwasserstoff-Chemie. *N. V. Sidgwick* äußerte dazu: »Alles, was über die Hydride des Bors bis 1912 gesagt wurde, d. h. bis zu dem Moment, als *Stock* seine Untersuchungen begann, war nicht wahr.«

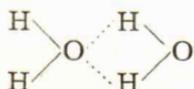
*Stock* und seinen Mitarbeitern gelang es in 25jähriger intensiver Arbeit, folgende Borhydride zu synthetisieren und ihre physiko-chemischen Eigenschaften zu charakterisieren:  $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$ ,  $B_5H_9$ ,  $B_5H_{11}$ ,  $B_6H_{10}$  und  $B_{10}H_{14}$ . Mit Ausnahme von Diboran wurden alle Verbindungen durch die Umsetzung von  $Mg_3B_2$  mit verdünnter Säure hergestellt. Diboran  $B_2H_6$  erhielt man durch thermische Zersetzung der höheren Borane. Heute geht man in der Regel umgekehrt vor, d. h., man gewinnt zuerst Diboran nach



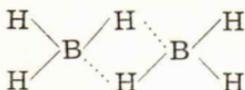
oder auch auf irgendeinem anderen Wege und erzeugt daraus die höheren Borane.

## Täuschende Ähnlichkeit

Die Frage der Struktur des Diborans und der anderen Borwasserstoffe beschäftigte die Chemiker schon lange. Die Analogie der Bruttoformeln von Ethan und Diboran,  $C_2H_6$  und  $B_2H_6$ , legte zunächst die Annahme nahe, daß Diboran eine ethanähnliche Struktur besitzt. Aber nicht alle Chemiker dachten so. Als erster zweifelte der deutsche Chemiker *W. Dilthey*. 1921 hielt er auf einer Sitzung der Chemischen Gesellschaft in Erlangen einen Vortrag »Über den Aufbau des Wassers«, wobei er folgende Struktur für das Dimere eines Wassermoleküls vorschlug:



In diesem Zusammenhang bemerkte er, daß auch  $B_2H_6$  durch ein analoges Modell beschrieben werden kann



Die Hypothese *Diltheys* geriet jedoch wieder in Vergessenheit, die Analogie zum Ethan dominierte. Erst in den 40er Jahren kam die Diskussion über die Struktur des Diborans wieder in Gang.

1940 zeigte der amerikanische Chemiker *F. Stitt*, daß in  $B_2H_6$  die innere Rotationsbarriere um die angenommene B–B-Bindung im Vergleich zu Ethan ungewöhnlich hoch ist. In der Folge wurden auch andere experimentelle Daten gefunden, die für eine Struktur mit Brückenbindungen sprachen. *Diltheys* Modell wurde wieder diskutiert, so in den Arbeiten von *B. V. Nekrassov*, *Ja. K. Syrkin*, *M. E. Djatkina* und anderer ausländischer Chemiker.

Endgültig wurde die Existenz von Wasserstoffbrücken in den Boranen 1948 am Beispiel des Dekaborans  $B_{10}H_{14}$  und dann 1951 am Beispiel von  $B_4H_9$  und  $B_2H_6$  bewiesen.

Die theoretische Beschreibung ähnlicher Strukturen mit Hilfe von »Dreizentrenbindungen« wurde erstmals in den Jahren 1943 bis 1947 von *H. C. Longuet-Higgins*, *W. Price* und *R. S. Mulliken* vorgenommen. Bei der Untersuchung der Borane, ihrer Struktur und Eigenschaften hat sich vor allem der amerikanische Chemiker *W. Lipscomb* große Verdienste erworben. Für seine bahnbrechenden Arbeiten bekam er 1976 den Nobelpreis für Chemie verliehen.

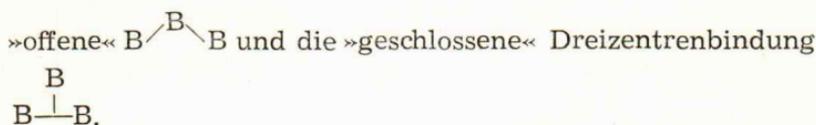
### Ein Defizit ohne Mangel

Wenden wir uns nun wieder der Betrachtung der Elektronenstruktur der Borane zu. Gewöhnlich werden sie zu den

Elektronenmangelverbindungen gezählt, da die Anzahl der möglichen Zweizentren-Wechselwirkungen größer ist als die Anzahl der Valenzelektronenpaare.

Im Molekül  $B_2H_6$  bildet jedes Boratom zwei »gewöhnliche« kovalente (Zweizentren-Zweielektronen-)Bindungen mit den endständigen Wasserstoffatomen aus. Die Brückenbindungen B—H—B werden als Dreizentrenbindungen angesehen, bei denen jeweils ein Valenzorbital jedes Atom (s. Bild 34a) an der Ausbildung von drei MO teilnimmt. In jeder B—H—B-Brückenbindung wird das bindende MO  $\psi_1$  von zwei Elektronen besetzt. So entsteht eine stabile Zweielektronen-Dreizentrenbindung B—H—B, die stabiler ist als eine »gewöhnliche« H—B-Bindung. Der Begriff »Elektronenmangelverbindung« entstand aus der früheren Vorstellung über die Natur der chemischen Bindung, wonach jede kovalente Bindung auf einer Zweielektronen-Zweizentren-Wechselwirkung beruhen sollte.

In höheren Boranen gibt es außer den Brücken BHB noch weitere Strukturelemente mit Dreizentrenbindungen: die



Die diesen Fragmenten entsprechenden Molekülorbitaldiagramme sind im Bild 34b) und c) dargestellt.

### *Lipscombs* topologische Theorie

1954 schlugen *W. Lipscomb* und Mitarbeiter eine sogenannte topologische Theorie der Borane vor, die sie seitdem ständig vervollkommen haben. Mit dieser Theorie gelang es, einige Borane und ihre Derivate vorauszusagen und auch zu synthetisieren ( $B_7H_{15}$ ,  $B_9H_{15}$ ,  $B_{11}H_{17}$  usw.). Die Grundlage der topologischen Theorie *Lipscombs* bilden die von ihm hergeleiteten Bilanzgleichungen, die die Zusammensetzung der Borane mit einer Anzahl bestimmter Strukturelemente ver-

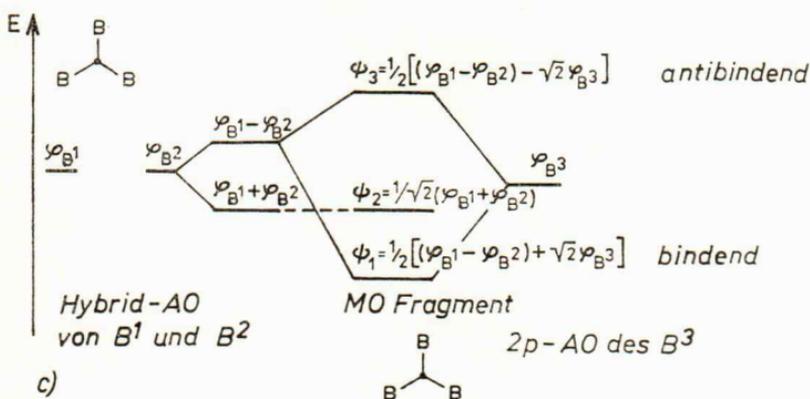
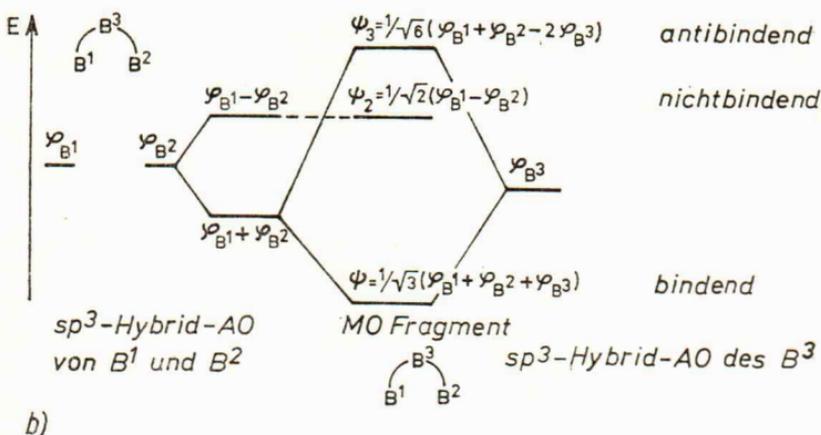
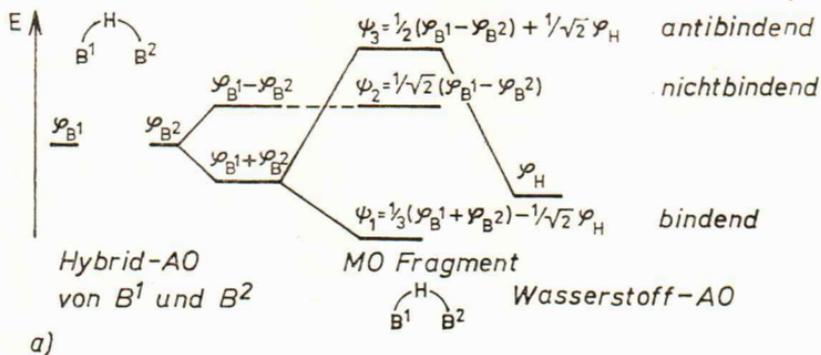
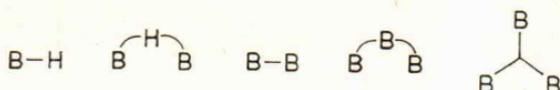


Bild 34. MO-Energieniveauschemata der drei Typen von Dreizentrenbindungen bei Boranen (Erläuterungen zu a) bis c) s. Text)

knüpft. Als grundlegende Struktureinheiten der Borane wählte *Lipscomb* folgende Fragmente aus:



Betrachten wir als Beispiel die neutralen Borane der Zusammensetzung  $B_pH_{p+q}$ . Wir bezeichnen die Anzahl der Brückenwasserstoffatome mit  $s$  und die Anzahl der endständigen BH- oder  $BH_2$ -Gruppen mit  $x$ ; die Zahl der Dreizentrenbindungen BBB (sowohl offene als auch geschlossene) mit  $t$  und die Zahl der Zweizentrenbindungen B—B mit  $y$ .

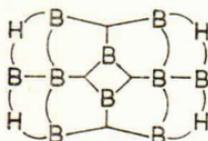
Die Bilanzgleichung für die Wasserstoffatome lautet dann wie folgt:<sup>1</sup>

$$s + x = q \quad (31)$$

Da jedes Boratom vier Orbitale besitzt, in denen sich drei Elektronen befinden, ist die Gesamtzahl der Dreizentrenbindungen (BHB und BBB) gleich der Zahl der Boratome im Molekül:

$$s + t = p \quad (32)$$

Als Beispiel dient das Dekaboran-(14). Sein topologischer Graph hat die Form:



In diesem Falle ist  $s = 4$ ,  $t = 6$  und  $p = 10$ , womit Gleichung (32) erfüllt wird.

Die letzte Bilanzgleichung schließlich

$$t + y + \frac{q}{2} = p \quad (33)$$

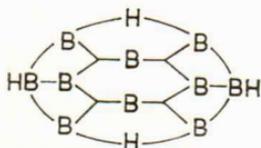
1 Überzeugen Sie sich von der Gültigkeit dieser Formel am Beispiel des Diborans!

besagt, daß jedes Boratom mindestens mit einem endständigen Wasserstoffatom verbunden ist. Für das Dekaboran-(14) (s. o.) ist  $t = 6$  und  $y = 2$ .

Für Borwasserstoffionen mit der Ladung  $c$  ( $B_p H_{p+q+c}^c$ ) gelten die Bilanzgleichungen:

$$\begin{aligned} s + x &= q + c \\ s + t &= p + c \\ t + y &= p - c - \frac{q}{2} \end{aligned} \quad (34)$$

Das Dianion  $B_{10}H_{14}^{2-}$  z. B. muß folgendermaßen ausgedrückt werden:  $B_{10}H_{10+6-2}^{2-}$ . Dem entspricht der topologische Graph:



Hierfür betragen  $s = 2$ ,  $t = 6$ ,  $y = 3$ ,  $x = 2$ ,  $c = -2$ ,  $p = 10$ ,  $q = 6$ .

Nach der *Lipscomb*-Theorie können die topologischen Graphen der Borane nach einer vorgegebenen Zusammensetzung erhalten und damit neue Strukturen vorausgesagt werden. Dafür ist es jedoch notwendig, den Größen in den Bilanzgleichungen (31) bis (34) einige Beschränkungen aufzuerlegen. Zum Beispiel:

$$\frac{q}{2} \leq s \leq p \text{ (oder } q)$$

Weitere Einschränkungen werden durch die Symmetrie und metrischen Charakteristika der Verbindungen hervorgerufen (z. B. durch die Grenzwerte der Valenzwinkel usw.).<sup>1</sup>

1 Z. B. können benachbarte Boratome nicht gleichzeitig durch eine offene und eine geschlossene Dreizentren-BBB-Bindung miteinander verbunden sein, weil dabei die Valenzwinkel sehr klein werden.

Für Borane der Zusammensetzung  $B_{10}H_{14}$  ( $p = 10$ ,  $q = 4$ ) sind die folgenden Variablen  $s$ ,  $t$ ,  $y$ ,  $x$  ( $2 \leq s \leq 4$ ) möglich:

$s$	$t$	$y$	$x$
4	6	2	0
3	7	1	1
2	8	0	2

Für das Boran der Zusammensetzung  $B_{10}H_{14}$  ist die Topologie mit den Indizes  $styx = 4620$  daher nicht die einzig mögliche. Die Frage nach der Existenz einer bestimmten Struktur kann sowohl experimentell als auch theoretisch mit Hilfe der MO-Methode beantwortet werden.

### Schwierigkeiten der Theorie

Die Vorstellung lokalisierter Dreizentrenbindungen und die darauf basierende Theorie von *Lipscomb* entspricht der Realität in dem Maße immer weniger, wie die Anzahl der Bor- und der Wasserstoffatome in den Molekülen zunimmt, da gleichzeitig die Anzahl der möglichen Resonanzstrukturen sprunghaft anwächst, die bei der Aufstellung der vollständigen Wellenfunktion des Moleküls berücksichtigt werden müssen. Selbstverständlich nimmt die Zahl der möglichen topologischen Typen des Moleküls mit der Vergrößerung von  $p$  und  $q$  ebenfalls zu.

Das heißt jedoch nicht, daß die topologische Theorie an Bedeutung verloren und ihren Platz den Berechnungen nach der MO-Methode abgetreten hat. Richtiger ist es zu sagen, daß die MO-Methode und das topologische Vorgehen einander ergänzen. Als Beispiel kann eine der jüngeren Arbeiten von *Lipscomb* und Mitarbeitern dienen, die der Untersuchung instabiler Borane gewidmet ist:  $B_2H_4$ ,  $B_3H_7$ ,  $B_3H_9$ ,  $B_4H_8$  und  $B_4H_{12}$ .

## Neue Vervollkommnungen

Mit einer MO-Berechnung wurde die optimale Geometrie dieser Verbindungen bestimmt und festgestellt, daß die Moleküle  $B_2H_4$ ,  $B_3H_9$  und  $B_4H_8$  vakante Orbitale an den Boratomen aufweisen. Zur Beschreibung der instabilen Borane mit vakanten Orbitalen war es notwendig, die bekannten topologischen Regeln (die Bilanzgleichungen) zu erweitern. Die neuen Gleichungen haben für das System  $B_pH_{p+q}$  die Form:

$$s + x = q$$

$$s + t = p - v$$

$$t + y = p - \frac{q}{2}$$

$v$  Anzahl der vakanten Orbitale

Die Umwandlungsenergien der angegebenen Borane, die nach der MO-Methode und mit der von den Autoren angegebenen halbempirischen Gleichung

$$E = -45v + 17\Delta s + 28\Delta t$$

berechnet wurden, differierten nur um etwa 21 kJ/mol.

Dieses Resultat unterstreicht ein weiteres Mal, wie nützlich es ist, wenn einfachere Betrachtungsweisen chemischer Verbindungen und quantenchemische Berechnungen verknüpft werden.

## 6.2. Symmetrie und Topologie der Komplexe

Wir wenden uns nun einem anderen Aspekt der Anwendung der Graphentheorie in der anorganischen Chemie zu. Unser Ziel ist es, die Reihenfolge der MO-Energien in Komplexverbindungen zumindest näherungsweise zu ermitteln. Alles, was im weiteren besprochen wird, trifft im Prinzip auch auf organische Moleküle zu, die eine genügend hohe Symmetrie und eine hinreichende Anzahl von Atomen in topologisch äquivalenten Positionen aufweisen. Gegenwärtig

wird jedoch das nachfolgend beschriebene Vorgehen fast ausschließlich auf hochsymmetrische anorganische Moleküle angewandt.

### Topologie der Wechselwirkung zwischen den Liganden

Als Beispiel betrachten wir ein tetraedrisches Molekül  $AL_4$ , wobei A das Zentralatom und L identische  $\sigma$ -Liganden sind. Die topologische Matrix eines solchen Moleküls hat die Form:

$$A = \begin{pmatrix} k & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (35)$$

$k$  Parameter, der das Zentralatom von den Liganden unterscheidet

Dann führt die Bestimmung der Orbitalenergien nach der *Hückel*-Methode (wir wollen den Komplex im Rahmen dieser Methode betrachten) in der orthogonalen Basis ( $S = I$ ) zur Bestimmung der Eigenwerte der topologischen Matrix  $A$ . Für kleine  $k$  erhält man:

$$x_{1,2,3} = 0$$

$$x_{4,5} = \frac{k}{2} \pm 2$$

Nach Meinung einiger Wissenschaftler hat aber die Matrix (35) einen wesentlichen Nachteil: Sie enthält für das topologische Vorgehen zu viele Informationen, da sie einerseits die Topologie des Moleküls ausdrückt, andererseits – durch den Parameter  $k$  – die Unterschiede des Zentralatoms und der Liganden. Diesen Nachteil kann man auf unterschiedliche Weise überwinden. So wurde vorgeschlagen, den topologischen Graphen des Systems  $AL_4$  in zwei Teilgraphen zu zerlegen (s. Bild 35) und die topologische Matrix nur für den Teilgraphen  $G_2$  zu betrachten. Dadurch werden nur die Wech-

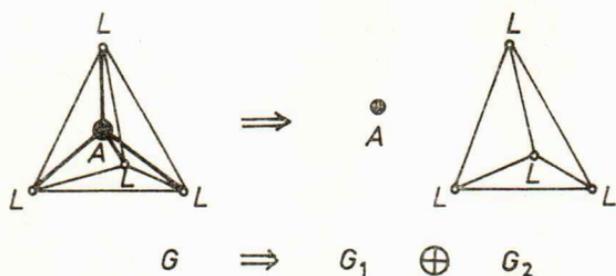


Bild 35. Zerlegung des topologischen Graphen eines tetraedrischen Moleküls  $AL_4$  in zwei Teilgraphen

selwirkungen zwischen den Liganden berücksichtigt, und die dabei erhaltene Reihenfolge der Orbitalenergien ist nur durch die Wechselwirkung Ligand – Ligand bedingt. Die Wechselwirkung der Liganden mit dem Zentralatom (die größer ist als die zwischen den Liganden und die damit verbundenen Veränderungen in den anfänglich erhaltenen MO-Diagrammen können durch Störungsrechnung berücksichtigt werden. Obwohl ein solches Vorgehen den bekannten Vorstellungen zur relativen Intensität der Wechselwirkungen Ligand – Ligand und Ligand – Zentralatom widerspricht, erwies es sich bei der quantitativen Betrachtung der Elektronenstruktur von Komplexen als ausreichend.

### Die Reihenfolge der Orbitale

Die topologische Matrix des Graphen  $G_2$  hat die Form:

$$A(G_2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Zur Bestimmung der Eigenwerte dieser Matrix ist es notwendig, die Säkulargleichung zu bestimmen:

$$|A(G_2) - xI| = 0$$

oder

$$\begin{aligned}
 |A(G_2) - xI| &= \begin{vmatrix} -x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -x & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -x & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -x \end{vmatrix} \\
 &= x^4 - 6x^2 - 8x - 3 \\
 &= (x+1)^2(x^2 - 2x - 3) = 0
 \end{aligned}$$

Hieraus folgt:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= +3 \\
 x_{2,3,4} &= -1
 \end{aligned}$$

Drei Wurzeln haben demzufolge denselben Wert (dreifache Entartung). Außerdem sind alle Wurzeln reell, da die Matrix  $A(G_2)$  hermitisch ist, d. h., sie umfaßt nur reelle Elemente und es gilt  $A(G_2) = A(G_2)$ .

Um die Eigenwerte der Matrix ( $A(G_2)$ ) zu finden, kann man auch den Satz von *Sachs* anwenden:

$$\begin{array}{c} 2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diamond \\ \diagdown \quad \diagup \\ 1 \quad 3 \\ 4 \end{array} \quad P(G_2) = a_0x^4 + a_1x^3 + a_2x^2 + a_3x + a_4 = 0$$

$a_0 = 1$ ;  $S_1 = \varphi$ ;  $a_1 = 0$ ;  $a_2 = -6$  (entsprechend der 5. Folgerung aus dem Satz von *Sachs*, siehe S. 60);  $a_3 = -8$  (nach Folgerung 6 aus dem Satz von *Sachs*, siehe S. 60).



$$a_4 = 3(-1)^2 2^0 + 3(-1)^1 2^1 = -3$$

Daraus erhält man:

$$P(G_2) = x^4 - 6x^2 - 8x - 3$$

Berücksichtigen wir nun noch Symmetrieüberlegungen. Die MO eines tetraedrischen Moleküls transformieren sich nach den irreduziblen Darstellungen  $A_1$  und  $T_2$  der Gruppe  $T_d$ . (Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß jeder Ligand nur

durch ein Orbital vom s-Typ ausgedrückt wird.) In dem aus 4 $\sigma$ -Liganden bestehenden System existiert ein nichtentartetes Energieniveau, dem  $x_1 = 3$  und die irreduzible Darstellung  $A_1$  entspricht, sowie ein dreifach entartetes Niveau, charakterisiert durch die Werte  $x_{2,3,4} = -1$  und die irreduzible Darstellung  $T_2$ :

$$---- t_2(x_{2,3,4} = -1)$$

$$- a_1(x_1 = +3)$$

Damit kann man bei Kenntnis von Topologie und Symmetrie des Moleküls die wahrscheinlichste Verteilung der MO-Energieniveaus und die Entartung des Energiespektrums bestimmen.

### Topologisch äquivalente Gruppen

Wie ist die Symmetrie einer Verbindung mit ihrer Topologie verbunden? Wir hatten schon vermerkt, daß sich die Geometrie (Symmetrie) des Moleküls bei ein- und derselben Topologie unterscheiden kann. Diese Behauptung bedarf jedoch einer Präzisierung; denn die topologischen Matrizen geben in einem bestimmten Maße die Symmetrie eines Moleküls wieder, da die Matrix  $A$  in der Regel mit den Matrizen der Ligandentransformationen kommutiert, die den Symmetrioperationen der Punktgruppen ( $R$ ) des Moleküls entsprechen.<sup>1</sup> Betrachten wir beispielsweise ein beliebiges gewinkeltes Molekül der Symmetrie  $C_{2v}$  (z. B. das Wassermolekül). Dessen topologische Matrix hat folgende Form:



$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

1 Die Matrizen  $A$  und  $B$  nennt man kommutativ, wenn für sie die Beziehung gilt  $[AB] = AB - BA = 0$ , d. h. ihr Produkt nicht von der Reihenfolge der Multiplikatoren abhängt.

Jeder Symmetrieoperation der Gruppe  $C_{2v}$  (für den Graphen die Symmetriegruppe  $C_2$ ) entspricht einer bestimmten Permutation der Knoten des topologischen Graphen des Moleküls (s. Tabelle 2).

Tabelle 2. Zusammenhang zwischen Symmetrieoperationen der Gruppe  $C_2$  und Permutationen der Knoten des Graphen für ein dreiatomiges Molekül

Permutationen der Knoten des Graphen	$I = I \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}$	$P_{13} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}$
Symmetrieoperation der Gruppe $C_2$	$E$	$C_2$

Die Matrizen dieser Permutationen

$$\Gamma(P_{13}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \Gamma(I) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

kommutieren mit der Matrix  $A$ , wovon man sich leicht überzeugen kann.

Die Permutationsmatrizen, die den Symmetrieoperationen des Moleküls entsprechen, bilden ebenfalls eine Gruppe, die man mit  $P_n$  bezeichnet. Die Gruppen  $P_n$  und  $R$  sind isomorph. In unserem Beispiel ist die Gruppe  $C_2$  isomorph zur Gruppe  $P_2$ . Da die topologische Matrix  $A$  mit den Permutationen der Gruppe  $P_n$  kommutiert, kommutiert sie auch mit den Transformationsmatrizen der Symmetriegruppe des Moleküls. Isomorphen Symmetriegruppen entspricht dabei ein und dieselbe Gruppe  $P_n$ . In diesem Falle verwendet man den Begriff der topologisch äquivalenten Gruppen, der 1968 von dem Chemiker *H. H. Schmidtke* (BRD) eingeführt wurde. Wenn zwei Symmetriegruppen isomorph sind und die ihnen entsprechenden geometrischen Körper durch kontinuierliche Deformation auseinander erhalten werden können, so sind diese Gruppen nach *Schmidtke* topologisch äquivalent. Wird nicht zwischen topologisch äquivalenten Gruppen unterschieden, dann sind Topologie und Symmetrie des Graphen des Mole-

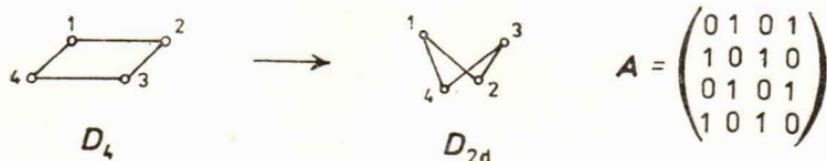


Bild 36. Topologische Äquivalenz der Punktgruppen  $D_4$  und  $D_{2d}$

küls eindeutig miteinander verbunden. Den im Bild 36 dargestellten Molekülen entsprechen die topologisch äquivalenten Gruppen  $D_4$  und  $D_{2d}$ . Topologisch äquivalente Gruppen haben (hinsichtlich Anzahl, Anordnung und Struktur der Entartung) ähnliche Spektren der MO-Energien (s. Tabelle 3).

Tabelle 3. Spektren der MO-Energie topologisch äquivalenter Gruppen

Eigenwerte der topologischen Matrix $A$	Irreduzible Darstellungen der Gruppen	
	$D_4$	$D_{2d}$
$x_1 = +2$	$A_1$	$A_1$
$x_{2,3} = 0$	$E$	$E$
$x_4 = -2$	$B_1$	$B_2$

### Die Strukturmatrix

Die oben angeführten Erörterungen gelten streng genommen nur dann, wenn von jedem Atom nur ein Orbital an der chemischen Bindung teilnimmt. Wird diese Bedingung nicht erfüllt, so muß nach *Schmidtke* anstelle der Matrix  $A$  eine Matrix höherer Ordnung verwendet werden, die er Strukturmatrix nannte. Die Gruppe  $P_n$  charakterisiert dann die Permutationen der AO. So hat zum Beispiel die Strukturmatrix  $N$ , die einem tetraedrischen System  $L_4$  entspricht, bei dem an jeder Ecke drei  $p$ -AO zentriert sind (s. Bild 37), folgende Form:

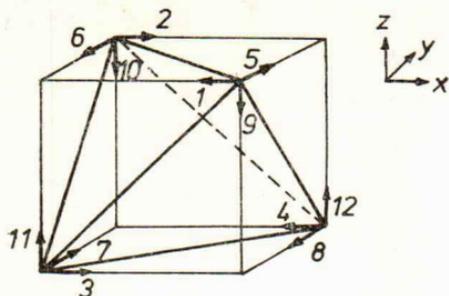


Bild 37. Tetraedrisches System, bei dem an jeder Ecke drei  $p$ -AO zentriert sind

$$N = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & \kappa & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & \kappa & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & \kappa & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \kappa & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \kappa & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & \kappa & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \kappa & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & \kappa & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \kappa & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & \kappa & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & \kappa \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & \kappa & 0 \end{pmatrix}$$

Der dimensionslose Parameter  $\kappa$  entspricht hierbei den  $\pi$ -Wechselwirkungen der Liganden. Das Spektrum der Eigenwerte der Matrix  $N$  und die entsprechenden irreduziblen Darstellungen der Gruppe  $T_d$  sind in Tabelle 4 angegeben.

Aus den Daten von Tabelle 4 ergibt sich die folgende Reihenfolge für die MO-Energien:

$$\varepsilon(a_1) < \varepsilon(t_2) < \varepsilon(e) < \varepsilon(t_1) < \varepsilon(t_2)$$

Die Berechnungen der tetraedrischen Systeme ( $B_4H_4$ ,  $B_4H_4^{2-}$  u. a.) haben diese Resultate bestätigt. Trotz ihrer hohen Ordnung können mit der Matrix  $N$  qualitative und halbquantitative Informationen leichter erhalten werden, als das bei direkter Berechnung der Energieniveaus mit quanten-

chemischen Methoden möglich ist, weil die Matrix  $N$  durch Nullelemente erheblich »verdünnt« ist.

Tabelle 4. Eigenwertspektrum der Strukturmatrix  $N$  und entsprechende irreduzible Darstellungen der Gruppe  $T_d$

Eigenwerte der Matrix $N$	Irreduzible Darstellungen der Gruppe $T_d$
$x_1 = 4 + \varkappa$	$A_1$
$x_2 = 1 + \varkappa$	$E$
$x_3 = -1 - \varkappa$	$T_1$
$x_{4,5} = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{17}{4} - 3\varkappa + \varkappa^2}$	$T_2$

---

## 7. Lebendige Vergangenheit

---

»Wir interessieren uns für die  
Vergangenheit, damit sie uns hilft,  
die Gegenwart zu bewältigen.«

R. Rolland

In diesem Abschnitt werden wir über die Entstehung der Graphentheorie berichten sowie darüber, wann und wie man begann, diese Theorie für die Lösung einer Reihe chemischer Probleme heranzuziehen. Im Zusammenhang damit werden auch hier einige moderne Probleme chemisch-topologischen Charakters behandelt, deren Ursprünge weit in die Vergangenheit zurückreichen.

### 7.1. ANALYSIS SITUS und die Entstehung der Graphentheorie

Ein Spaziergang über die Königsberger Brücken

Die ersten Äußerungen über die Notwendigkeit, eine neue nichtmetrische Geometrie zu schaffen, stammen aus dem 17. Jahrhundert. So schrieb der große deutsche Mathematiker und Philosoph G. W. *Leibniz* in einem Brief vom 8. September 1679 an den holländischen Physiker C. *Huygens*: »Ich bin mit der Algebra unzufrieden, da sie weder die kürzesten noch die besten Wege für den Aufbau der Geometrie weist, und daher denke ich, daß wir noch eine andere, im eigentlichen Sinne geometrische Analysis benötigen . . ., die es gestattet, unmittelbar die *Lage* auszudrücken, ähnlich wie die Algebra die *Größe* ausdrückt.«

Was *Leibniz* damit gemeint hat, ob das, was man später Topologie zu nennen begann, oder jenen Zweig der Mathe-

matik, der heute als Vektoranalysis bezeichnet wird, darüber geht die Meinung der Mathematikhistoriker auseinander. Aber in einem sind sich alle einig: die Entstehung der Topologie und der Graphentheorie ist eng verbunden mit dem Schaffen des großen Mathematikers *L. Euler* (1707–1783), eines gebürtigen Schweizers, der lange Zeit in Rußland gelebt hat. Sein Wirken hat tiefe Spuren auf den verschiedenen Gebieten der reinen und angewandten Mathematik hinterlassen. Obwohl in der zweiten Lebenshälfte völlig erblindet, publizierte *Euler* zu Lebzeiten 530 Bücher und Artikel, und nach seinem Tode benötigte man für den Druck der hinterlassenen Manuskripte noch fast 50 Jahre. Die Zahl seiner Arbeiten beträgt insgesamt 900.

Die Arbeit *Eulers*, die uns hier interessiert, wurde von ihm am 26. August 1735 der Petersburger Akademie der Wissenschaften vorgelegt. »Außer jenem Teil der Geometrie«, schrieb *Euler*, »der sich mit den Größen beschäftigt und der mit großem Eifer zu allen Zeiten entwickelt wurde, existiert noch ein anderer, bislang völlig unbekannter Teil der Geometrie, der erstmals von *Leibniz* erwähnt wurde, der ihn Geometrie der Lage nannte . . . Ich glaube, es wird sinnvoll sein, hier als Beispiel einer solchen Geometrie der Lage eine Methode zu zeigen, die von mir für die Lösung ähnlicher Aufgaben gefunden wurde . . . Eine dieser Aufgaben, eine recht bekannte, besteht im folgenden.

In Königsberg gibt es eine Insel, die Kneiphof heißt. Sie ist von zwei Flußarmen umströmt, über die sieben Brücken führen. Die Frage lautet: Kann man so alle Brücken überschreiten, daß jede von ihnen nur einmal betreten wird?«



Bild 38. Die Königsberger Brücken

*Euler* bewies die Unmöglichkeit eines solchen Spazierganges über die Königsberger Brücken. Darüberhinaus verallgemeinerte er dieses Resultat, indem er zeigte, daß der erforderliche Weg (ein geschlossener Kantenzug) nur für einen zusammenhängenden Graphen existiert, bei dem jeder Knoten mit einer geraden Anzahl von Kanten inzidiert. Der Graph, der dem Königsberger Brückenproblem entspricht (s. Bild 39), ist zwar zusammenhängend; er hat jedoch nur Kanten ungerader Valenz.

*Euler* hat 1750 noch einen weiteren topologischen Satz formuliert (und 1758 publiziert), der nach ihm benannt ist: Für jedes konvexe Polyeder, das homöomorph zur Kugel ist, gilt die Beziehung

$$B - P + T = 2$$

- $B$  Anzahl der Knoten  
 $P$  Anzahl der Kanten  
 $T$  Anzahl der Flächen

Den Chemiker erinnert diese Formel an die *Gibbssche* Phasenregel:

$$f - k + r = 2$$

- $f$  Varianz des Systems, d. h. die Anzahl der unabhängigen Zustandsvariablen (Druck, Temperatur, Konzentration der Komponenten in allen Phasen)  
 $k$  Anzahl der Komponenten des Systems  
 $r$  Anzahl der im System enthaltenen Phasen

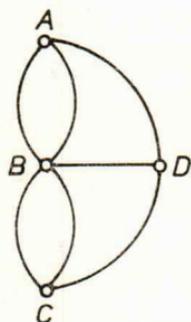


Bild 39. Topologischer Graph der Königsberger Brücken

Die Phasenregel hat große Bedeutung in der Chemie. Sie lieferte z. B. eine Antwort auf das längere Zeit umstrittene Problem, ob die Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten nur von der Temperatur oder auch vom Druck abhängt. Da in solch einem System zwei Phasen (eine flüssige Lösung und ein fester Stoff) und zwei Komponenten (Lösungsmittel und gelöster Stoff) vorliegen, gilt:

$$f = 2 + 2 - 2 = 2$$

Somit ist das betrachtete System divariant, und die Löslichkeit hängt von zwei Variablen ab – der Temperatur und dem Druck.

Auf die Analogie zwischen der *Eulerschen* Formel und der *Gibbsschen* Phasenregel haben in den Jahren 1946 bis 1949 erstmals *J. Levin* (USA) und *M. A. Kločko* (UdSSR) hingewiesen.

## Graphen und Elektrizität

Nach *Euler* wurde die Graphentheorie mehrmals wiederentdeckt. 1847 entwickelte *G. Kirchhoff* die Theorie der Bäume, um die Stromstärke in jedem Leiter und jedem verzweigten Stromkreis zu bestimmen. *Kirchhoff* ersetzte den Stromkreis durch einen Baum und entwickelte eine Methode zur Lösung des Gleichungssystems, das die Stromstärke bestimmt. Dabei betrachtete er nur die sogenannten Rumpfbäume des Ausgangsgraphen.

## Einige Worte zur Terminologie

Im 19. Jahrhundert trugen sehr viele bedeutende Mathematiker zur Entwicklung der Graphentheorie bei, wie z. B. *B. A. Cayley*, *C. Jordan*, *J. J. Sylvester* u. a. Gleichzeitig wurden in den Arbeiten von *I. Listing*, *F. Klein*, *A. F. Möbius*, *B. Riemann*, *A. Poincaré* und anderer Gelehrter topologische Methoden entwickelt. Der Begriff »Topologie« selbst wurde

1836 von *Listing* eingeführt. Eingang in die Wissenschaft fand er jedoch erst Ende der 20er Jahre des 20. Jahrhunderts. Bis dahin verwendete man den lateinischen Begriff *analysis situs* (»Analysis der Lage«), der auf *Leibniz* zurückgeht.

Für die Anwendung mathematischer Methoden in der Chemie mußte diese erst einen bestimmten theoretischen Reifegrad erlangen. So konnte die Graphentheorie und einige andere Gebiete der diskreten Mathematik erst nach Entwicklung des chemischen Strukturbegriffs zur Lösung chemischer Probleme herangezogen werden. Im folgenden Abschnitt wollen wir uns kurz mit einigen wichtigen Etappen der Entwicklung der Vorstellungen vom Aufbau der chemischen Verbindung beschäftigen.

## 7.2. Vom Ideogramm zur Strukturformel

### Ein Symbol für den Stoff

Seit langer Zeit verwenden die Menschen verschiedene Symbole für die schematische Darstellung von Erscheinungen und Objekten der Realität. An den Wänden und Säulen altägyptischer Tempel kann man Zeichen für Wasser, Gold, Silber usw. sehen. Im Bild 40 sind die Zeichen angegeben, mit denen Wasser und Alaun in drei der ältesten Zivilisationen der Welt, der chinesischen, ägyptischen und griechischen, dargestellt wurden. Der Charakter dieser Zeichen ist verschieden; manchmal stellen sie einen Stoff oder irgendeine seiner Eigenschaften dar (z. B. das altägyptische Symbol für Wasser). In anderen Fällen haben Ideogramme ihren verborgenen Sinn, der oft nur sehr schwer zu verstehen ist.

Ideographische Zeichen wurden von den Alchemisten im Mittelalter angewandt, obwohl sie auch schon zu Abkürzungen der Verbindungen durch Buchstaben (in der Regel lateinische) griffen. Die alte Nomenklatur war recht »bunt«. Am Ende des 18. Jahrhunderts schlugen der schwedische Chemiker *T. Bergman* und die französischen Wissenschaftler *A. Fourcroy*, *L. B. Guyton de Morveau* und *A. L. Lavoisier* vor,

Land	Symbol für Wasser	Symbol für Alaun
China		
Ägypten		
Griechenland		

Bild 40. Altchinesische, -ägyptische und -griechische Ideogramme für Wasser und Alaun

sie zu ordnen. Aus einer Reihe von Gründen, auf die wir nicht näher eingehen können, fand ihr System jedoch keine Verbreitung. Die Darstellungsweise einzelner Verbindungen und die Symbolik chemischer Reaktionen, die von den französischen Chemikern verwandt wurden, waren kompliziert und nicht eindeutig.

Eine interessante Variante für die Schreibweise chemischer Formeln schlug der englische Wissenschaftler *W. Higgins* vor. Im Bild 41 sind die Formeln einiger Stickstoffoxide angegeben, die aus seiner Schrift »Der Vergleich von Phlogiston- und Antiphlogistontheorien«, die 1789 in London erschien, entnommen wurden. Durch das Symbol P wird Stick-

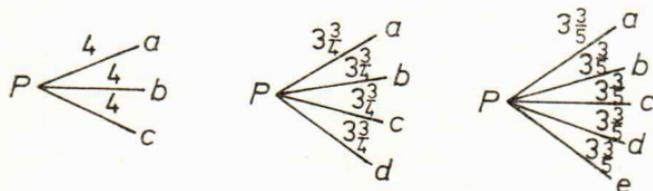


Bild 41. Chemische Formeln für einige Stickoxide nach *W. Higgins*

stoff bezeichnet und durch die Symbole a, b, c usw. die Sauerstoffatome. Die Zahlen geben die Intensität der Wechselwirkung der Atome an.

*Higgins* schrieb jedem Atom formal drei »Krafteinheiten« zu. Dann ist die »Gesamtkraft«, mit der Atome untereinander wechselwirken, gleich  $3n$ , wobei  $n$  die Anzahl der Atome im Molekül ist. Auf eine »Bindung« kommt der Wert  $3n/k$ , wobei  $k$  die Anzahl der »Bindungen« ist. Das Wort Bindung wurde von uns in Anführungsstrichen geschrieben, da *Higgins* diesen Begriff nicht definiert hat. Er wurde erst ein-dreiviertel Jahrhundert später in die Wissenschaft eingeführt.

### Die Geburt der chemischen Atomistik

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts wurde durch den bedeutenden englischen Wissenschaftler *J. Dalton* (1766–1844) die Konzeption der Atome und Moleküle entwickelt. Nach *Dalton* verbinden sich Atome und Moleküle untereinander in einfachsten Proportionen. Wenn z. B. zwei Atome nur eine Verbindung bilden, so gehen sie im Verhältnis 1 : 1 ein; wenn zwei Atome zwei Verbindungen bilden, so sind ihre Verhältnisse in diesen Verbindungen jeweils 1 : 1 und 1 : 2, usw. Deshalb nahm *Dalton* z. B. für Wasser die Formel HO, für Kohlenmonoxid CO und für Kohlendioxid CO<sub>2</sub> an. Aus diesen Formeln bestimmte er die relativen Atommassen der Elemente. Es ist klar, daß sowohl seine Atommassen als auch die chemischen Formeln *Daltons* bei weitem nicht immer mit der Realität übereinstimmten.

Außerdem schlug *Dalton* neue Symbole für die chemischen Elemente und eine neue graphische Darstellungsweise der Verbindungen vor. Einige Symbole und Formeln, die seiner Schrift »Das neue System der chemischen Philosophie« (1808) entnommen wurden, sind im Bild 42 dargestellt. Dabei fällt auf, daß *Dalton* bestrebt war, seinen graphischen Formeln die einfachste und symmetrischste Form zu geben.

Die *Daltonsche* Methode zur Bestimmung der Formeln che-

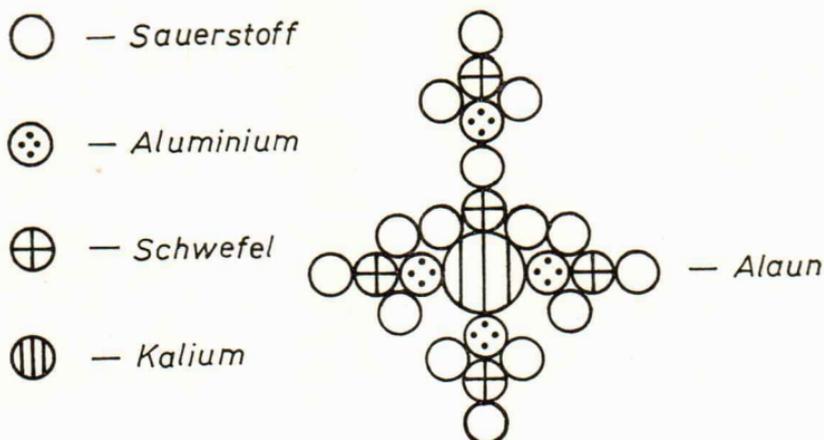


Bild 42. Einige Elementsymbole und Formel für Alaun nach *J. Dalton*

mischer Verbindungen wurde durch den bedeutenden schwedischen Chemiker *J. Berzelius* (1779–1848) einer harten Kritik unterworfen.<sup>1</sup> »In der Wissenschaft«, schrieb *Berzelius*, »wird eine Periode kommen, in der die Chemiker, die über recht bescheidene Kräfte verfügen, aber leidenschaftlich nach Entdeckungen und Ruhm streben, die chemischen Proportionen mißbrauchen werden und den wahrscheinlichen Formeln die Resultate schlecht durchgeführter Analysen gegenüberstellen, so daß sie damit die organische Chemie mit falschen Daten füllen.«

Das von *Berzelius* vorgeschlagene Vorgehen zur Bestimmung der Elementzusammensetzung eines Stoffes nach seinen Analysendaten führte jedoch auch nicht dazu, die wahre atomare Zusammensetzung der Verbindungen zu finden, da zuverlässige Methoden zur Bestimmung der Molekülmassen fehlten.

Die existierenden Bestimmungsmethoden führten in der

---

1 Außerdem wurden in den Jahren 1813 und 1814 von *Berzelius* Buchstabensymbole zur Bezeichnung der Elemente eingeführt, die im wesentlichen noch heute verwendet werden.

Regel zu Verwechslungen, in deren Folge eine Menge Fehler bei der Bestimmung der Molekülmassen ganzer Klassen organischer Verbindungen auftrat.

Die erste adäquate Methode zur Bestimmung molekularer Massen basierte auf der Dampfdichtebestimmung von Verbindungen. Sie folgte unmittelbar aus der Molekültheorie von *A. Avogadro*, die von ihm 1811 bis 1821 entwickelt wurde. Anerkennung fanden die Ideen des italienischen Wissenschaftlers jedoch erst nach dem Chemikerkongreß in Karlsruhe (1860), vor allem dank seines Landsmannes *S. Cannizzaro*. Er reformierte die *Daltonsche* Theorie der Atome und Moleküle, wodurch die Voraussetzungen für die Entstehung der chemischen Strukturtheorie geschaffen wurden. Diese Theorie wie auch viele wichtige Begriffe der Strukturchemie (Valenz, chemische Bindung) konnten erst nach Beendigung der Verwechslungen und Willkür bei der Herleitung chemischer Formeln und der Bestimmung von Molekülmassen entstehen. Die Strukturtheorien, die bis zum Beginn der 60er Jahre entstanden, trugen noch die Spuren der Unvollkommenheit der ersten atomaren und molekularen Vorstellungen.

#### Variationen zu vier Themen

Die wichtigste Theorie vor der Strukturlehre war die Typentheorie des bedeutenden französischen Chemikers *C. Gerhardt* (1816–1856), die er 1853 vorschlug. Nach *Gerhardt* gehört jede organische Verbindung zu einem der 4 »Typen«:  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $H_2O$  und  $NH_3$ . Wird der Wasserstoff durch verschiedene Radikale substituiert, dann kann man z. B. Kohlenwasserstoffe (Typ  $H_2$ ), Alkohole, Ether, Säuren (Typ  $H_2O$ ) erhalten. Auf der Grundlage seiner Theorie schuf *Gerhardt* eine strenge Systematik organischer Verbindungen, wobei er das Prinzip der Homologie anwandte. Außerdem sagte er eine Reihe von Anhydriden einbasiger Säuren voraus, die er daraufhin auch synthetisierte. Wie jedoch der deutsche Chemiker *H. Kolbe* treffend bemerkte, »beschränkt sich die Natur

nicht auf die Variationen von vier Themen: Wasser, Wasserstoff, Chlorwasserstoff und Ammoniak.« Tatsächlich mußte die Anzahl der Typen später bedeutend vergrößert werden, wodurch die Theorie ihre anfängliche Einfachheit und Klarheit verlor. Außerdem konnte sie viele Befunde bei Additions- und Eliminierungsreaktionen sowie Isomerieerscheinungen nicht erklären.

### Kekulé's Formeln

1857 kam der deutsche Chemiker *A. Kekulé* zu dem Schluß, daß Sauerstoff zweiwertig, Stickstoff und Phosphor dreiwertig und, was besonders wichtig war, Kohlenstoff vierwertig ist. Unter Wertigkeit verstand er dabei die Anzahl der »Affinitätseinheiten«, die in der Lage sind, sich bei der Vereinigung von Atomen zu einem Molekül gegenseitig zu sättigen. Ähnliche Ideen wurden von *Kolbe* (1875) und dem englischen Chemiker *E. Frankland* (1852) entwickelt.

Im Bild 43 ist die graphische Darstellung des Ameisensäuremethylesters nach *Kekulé* (1859) gezeigt. Bei der Herleitung ähnlicher Formeln setzte *Kekulé* voraus, daß sie weder die Lage der Atome im Raum noch irgendwelche metrischen Eigenschaften der Moleküle ausdrücken. Sie sollten nur die »Verhältnisse untereinander gebundener Atome darstellen«.



Bild 43. Graphische Darstellung des Ameisensäuremethylesters nach *A. Kekulé*

### Drei Aspekte der chemischen Strukturtheorie

Mitte des 19. Jahrhunderts bahnten sich Veränderungen an, da nicht eine der existierenden Theorien das umfangrei-

che angefallene experimentelle Material verallgemeinern konnte. Diese neue Theorie ließ nicht lange auf sich warten. 1861 entwickelte *A. M. Butlerov* seine Strukturtheorie.

Den Begriff »chemische Struktur« definierte er verschieden, zuerst als »chemische Bindung oder die Art und Weise der gegenseitigen Verbindung von Atomen in einem komplizierten Körper«, später als »Verteilung der Affinitätswirkung, von der jedes chemische Atom eine bestimmte Menge besitzt«, und noch später als »Art und Weise der gegenseitigen chemischen Bindung elementarer Atome im Molekül«. Ihrem Wesen nach sind diese Definitionen sehr ähnlich. Aus heutiger Sicht stellte *Butlerov* jeder chemischen Verbindung einen topologischen Graphen gegenüber, indem er die Eigenschaften des Moleküls, seine »chemische Natur« mit der »Natur der elementaren Bestandteile, ihrer Menge und chemischen Struktur« verband. Dabei unterstrich *Butlerov* besonders die These vom gegenseitigen Einfluß der Atome im Molekül.

Ein wichtiges Moment in der Entwicklung der chemischen Strukturtheorie war ihre Ausdehnung auf ungesättigte Verbindungen. 1870 zeigte *Butlerov*, daß die Idee von Mehrfachbindungen, wie sie früher von *A. Crum*, *Brown* und *E. Erlenmeyer* ausgesprochen wurde, alle bis dahin bekannten Fälle von Isomerie in der Reihe der ungesättigten Verbindungen erklärt. Die Einführung des Begriffs der Mehrfachbindung in die Strukturchemie erlaubte in der Mehrzahl der Fälle, die Frage zu lösen, wie die »Kräfte der chemischen Affinität« auf die Atome verteilt sind.

Damit kann man von wenigstens drei Aspekten der klassischen chemischen Strukturchemie sprechen:

1. Der *topologische Aspekt*: Weder die Anzahl der Bindungen noch irgendwelche ihrer energetischen und geometrischen Charakteristika sowie die gegenseitigen Beeinflussung der Atome werden betrachtet, nur der topologische Graph des Moleküls ist definiert.
2. Der *valenz-topologische Aspekt*: Der Begriff der chemischen Bindung wird durch die Angabe ihrer Anzahl kon-

kretisiert, was der Berücksichtigung der formalen Wertigkeiten der Atome entspricht. Dabei werden die Moleküle durch Graphen mit Mehrfachkanten dargestellt.

3. Der *eigentlich chemische Aspekt*: Die Individualität der Atome im Molekül, ihre gegenseitige Beeinflussung, die Spezifik der Bindungen usw. werden berücksichtigt.

## Das Rätsel der Isomerie

Mit Hilfe der chemischen Strukturchemie konnten viele wichtige Probleme der Chemie jener Zeit gelöst werden, vor allem die Frage der Isomerie. Erste Spuren von Isomerievorstellungen sind schon durch die Arbeiten der alten griechischen Atomisten überliefert. Viel später, im 18. und zu Beginn des 19. Jahrhunderts, sprachen einige Wissenschaftler (*J. Jungius, J. Dalton, A. v. Humboldt*) den Gedanken aus, daß Stoffe gleicher Zusammensetzung existieren, deren Eigenschaften sich jedoch infolge der verschiedenen Anordnung der Atome in ihren Molekülen unterscheiden. 1811 wies der französische Physiker und Chemiker *J. Gay-Lussac* experimentell die Existenz von Isomeren nach. Der eigentliche Isomeriebegriff wurde jedoch erst in den 30er Jahren durch *Berzelius* in die Chemie eingeführt. Er definierte die Isomere als »Stoffe, die gleiche chemische Zusammensetzung und gleiches Molekulargewicht, aber unterschiedliche Eigenschaften aufweisen«.

Die Ursache für das Auftreten der Isomerie wurde erst nach der Entstehung der Strukturchemie deutlich. Dank der Arbeiten *Butlerovs* und seiner Nachfolger wurden die Isomeren verschiedener Klassen organischer Verbindungen erforscht, darunter der Alkane, Olefine und Alkohole. 1867 führte ein Schüler *Kekulé's*, der deutsche Chemiker *W. Körner*, den Begriff der ortho-, meta- und para-Isomeren für disubstituierte Benzenderivate ein.

Mitte der 70er Jahre des 19. Jahrhunderts erlangte die Frage nach der Anzahl der Isomeren einer Verbindung bekannter Zusammensetzung besondere Bedeutung und wurde

Gegenstand der Erörterungen nicht nur von Chemikern, sondern auch von Mathematikern.

### 7.3. Die Mathematik der Strukturformeln

#### Bahnbrecher

Einer der ersten Mathematiker, der auf Fragen der chemischen Strukturchemie einging, war der hervorragende englische Gelehrte *A. Cayley*. 1874 bis 1875 begann er als erster, Methoden der Graphentheorie zu nutzen, um die Zahl der isomeren Alkane  $C_nH_{2n+2}$  mit gegebenem  $n$  zu bestimmen. Zuerst versuchte *Cayley* eine allgemeine Formel herzuleiten, um die Anzahl solcher Isomeren zu bestimmen. Dabei stellte er jedes Isomere als topologischen Graphen, genauer, als Baum dar. Derartige Versuche brachten jedoch keinen Erfolg. Daraufhin entwickelte er unter Verwendung der Ergebnisse früherer Arbeiten eine Methode zur Bestimmung der Anzahl sogenannter Wurzelbäume mit  $n$  Knoten. In einem Wurzelbaum ist ein beliebiger seiner Knoten auf irgend eine Art gekennzeichnet, z. B. gefärbt. Im Bild 44 sind 9 Wurzelbäume mit 5 Knoten ( $n = 5$ )<sup>1</sup> dargestellt. Weiterhin unterteilte *Cayley* die Menge der Wurzelbäume in Einzentren- und Zweizentrenbäume.

Ein Knoten  $v$ , dessen maximaler Abstand zu einem beliebigen anderen Knoten der kleinstmögliche ist, heißt Zentrum des Graphen. Im Bild 45 sind Beispiele von Einzentren- und Zweizentrengraphen dargestellt.

Kehren wir zu unserem Beispiel, dem Wurzelbaum mit 5 Knoten, zurück. Von den neun Bäumen im Bild 44 sind 5 einzentrig (das Zentrum des Graphen muß nicht mit seinem gefärbten Knoten zusammenfallen) – a,d,e,g,h – und vier zweizentrig Bäume – b,c,f,i.

---

1 Um der Vierbindigkeit des Kohlenstoffs zu entsprechen, beschränkte sich *Cayley* auf Bäume, deren Knoten maximal den Grad 4 haben.

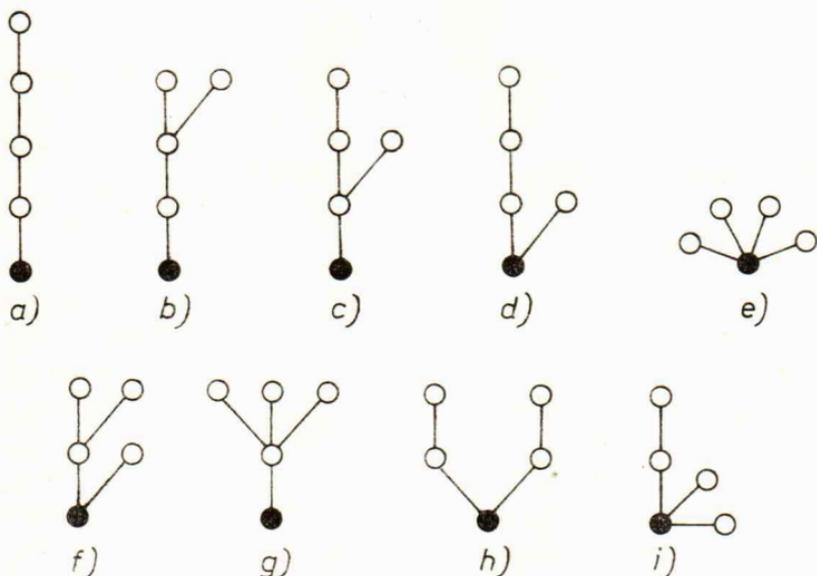


Bild 44. Die neun (a bis i) aus fünf Knoten bestehenden Wurzelbäume



Bild 45. Beispiele für Ein- und Zweizentrengraphen

Es ist unschwer zu erkennen, daß alle zweizentrigen Bäume isomorph sind (die Färbung der Knoten lassen wir unbeachtet). Von den fünf einzentrigen Bäumen sind untereinander a, d, h und e, g isomorph.

Damit kann man aus neun Wurzelbäumen mit fünf Knoten zwei Mengen nichtisomorpher Einzentrenbäume und eine Menge zweizentrigter Bäume erhalten. Die Zahl der isomeren Alkane der Zusammensetzung  $C_5H_{12}$  ist nach *Cayley* gleich

der Gesamtzahl nichtisomorpher Wurzelbäume, d. h.  $3 (= 2 + 1)$ .

In der Tabelle 5 sind die Resultate von *Cayley* für die ersten 13 Glieder der homologen Reihe der Alkane neueren Angaben gegenübergestellt. Man sieht, daß die Daten nach der *Cayleyschen* Methode ab  $n = 12$  fehlerhaft sind.

Tabelle 5. Gegenüberstellung der von *Cayley* für die ersten 13 Vertreter der homologen Reihe der Alkane erhaltenen Resultate mit modernen Daten

$n$	Anzahl der nicht-isomorphen Bäume		Anzahl der Alkanisomeren	
	mit einem Zentrum	mit zwei Zentren	nach <i>Cayley</i> (1875)	nach heutigen Daten
1	1	0	1	1
2	0	1	1	1
3	1	0	1	1
4	1	1	2	2
5	2	1	3	3
6	2	3	5	5
7	6	3	9	9
8	9	9	18	18
9	20	15	35	35
10	37	38	75	75
11	86	73	159	159
12	183	174	357	355
13	419	380	799	802

### Vorgriff auf die Zukunft

Diese Divergenz schmälert aber die prinzipielle Bedeutung der Untersuchungen des englischen Mathematikers nicht. *Cayley* stellte erstmals das Molekül in Form eines topologischen Graphen dar und begann als erster, Methoden zur Bestimmung der Isomerenzahl unter Anwendung der Graphentheorie zu entwickeln. Außerdem führte *Cayley* den Begriff

des Abzählpolynoms für Wurzelbäume ein, d. h. eines Polynoms, dessen Koeffizienten  $A_i$  die Anzahl der Wurzelbäume mit  $i$  Knoten bestimmen:

$$1 + A_1x + A_2x^2 + \dots$$

Zu Beginn der 30er Jahre unseres Jahrhunderts wurden analytische Methoden zur Bestimmung der Koeffizienten  $A_i$  erarbeitet.<sup>1</sup> Nach den Worten des bedeutenden Spezialisten der Graphentheorie *F. Harary* »kann man die Zählungsmethoden in der Kombinatorik eher als Kunst denn als Wissenschaft betrachten«.

*Cayley* schuf noch die Matrizentheorie und leistete einen großen Beitrag zur Entwicklung der Gruppentheorie, d. h. der Gebiete der Mathematik, die später breite Anwendung in Physik und Chemie fanden. Dabei wies *Cayley* als einer der ersten auf die Verbindung zwischen Symmetriepunktgruppen und Permutationsgruppen hin (s. Abschnitt 6.).

Der entsprechende Satz von *Cayley* lautet:

Eine beliebige endliche Gruppe  $G$   $n$ -ter Ordnung ist isomorph zu irgendeiner Teilgruppe der Permutationsgruppe  $S_n$ .

Man beachte, daß die betrachtete Gruppe  $G$   $n$ -ter Ordnung nicht zur eigentlichen Gruppe  $S_n$  isomorph ist, sondern zu ihrer Teilgruppe, da  $S_n$  mehr Elemente als  $G$  enthält. Z. B. enthält die Symmetriegruppe des gleichseitigen Dreiecks  $C_{3v}$  6 Symmetrieeoperationen ( $E, C_3, C_2^3, 3\sigma_v$ ), während die Gruppe  $S_6$  6! Permutationen enthält. Folglich sind  $C_{3v}$  und  $S_6$  nicht isomorph, wohl aber die Gruppen  $C_{3v}$  und  $S_3$ .

Seit 1928 wurden Permutationsgruppen häufig in der Quantenmechanik von Mehrelektronensystemen angewandt. Im letzten Jahrzehnt fanden sie gemeinsam mit der Graphentheorie breite Anwendung bei der theoretischen Betrachtung einer Reihe intramolekularer Umlagerungen. We-

---

1 Besonders hervorzuheben sind die Arbeiten von *J. Redfield* (1927) und *G. Pólya* (1937). Mehr zu diesem Problem findet man bei *Rouvray, D. H.*: Chem. Soc. Reviews 3 (1974) S. 355 sowie in dem Buch von *Harary* und *Palmer* »Graphical Enumeration« (s. Literaturempfehlungen zu diesem Abschnitt).

gen der Bedeutung und der zweifellos interessanten Resultate unterbrechen wir hier die chronologische Darstellungsweise und berichten von einigen Methoden zur Beschreibung stereochemisch nichtstarrer Verbindungen.

#### 7.4. Liganden auf Wanderung

Die Untersuchung einer Reihe nichtstarrer Moleküle in den letzten 20 Jahren zeigte, daß in ihnen verschiedene intramolekulare Umgruppierungen erfolgen können, in deren Resultat die Liganden ihre Plätze tauschen, wobei ihre Bindung an das Zentralatom nicht gelöst wird. Es wurden unterschiedliche Mechanismen für diese Ligandenumverteilung vorgeschlagen.<sup>1</sup> Ein Beispiel dafür ist die sogenannte . . .

##### *Berry*-Pseudorotation

Im Falle eines trigonal-bipyramidalen Moleküls (z. B.  $\text{PF}_5$ ) besteht dieser Mechanismus im Platzwechsel zweier äquatorialer Liganden mit zwei apicalen. Der dritte äquatoriale Ligand bleibt auf seinem Platz. Bei einer solchen Umgruppierung dreht sich das Molekül im Raum – daher der Begriff »Pseudorotation«. Im Bild 46 ist die Änderung der Energie des Systems bei Bewegung entlang der Reaktionskoordinate während der *Berry*-Pseudorotation dargestellt. Das Maximum in dieser Kurve entspricht einem Übergangszustand mit der Konfiguration einer tetragonalen Pyramide. Für viele pentakoordinierte Verbindungen ist die Energiebarriere nicht hoch und kann thermisch leicht überwunden werden.

Die Erscheinung der Pseudorotation spielt eine wichtige Rolle in der Strukturchemie des Phosphors, Siliciums, der Übergangsmetalle und anderer Elemente. Außer der Pseudorotation sind auch andere Umgruppierungsmechanismen be-

---

1 S. z. B. die Übersichten *Ramirez, F.*; *Ugi, I.*, und Mitarbeitern: *Angew. Chem.* 83 (1971) S. 691; *Chem. Britain* 8 (1972) S. 198

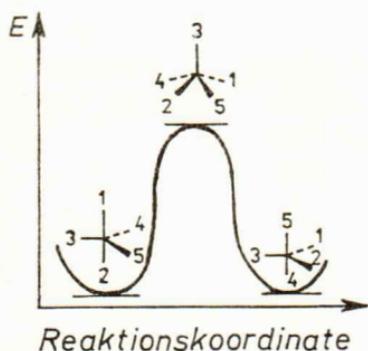


Bild 46. Energieprofilendiagramm der *Berry*-Pseudorotation

kannt, z. B. der trigonale Twist (s. Bild 47a), der in der dynamischen Stereochemie ikosaedrischer Carborane untersucht wird, der »Drehkreuz-Mechanismus« (turnstile rotation) (s. Bild 47b) u. a.

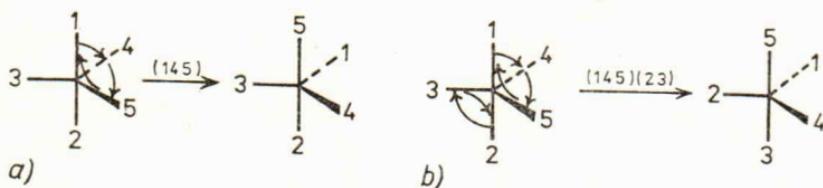


Bild 47. Weitere Umgruppierungsmechanismen nichtstarrer Moleküle:

- a) trigonaler Twist (z. B. bei ikosaedrischen Carboranen)
- b) Drehkreuz-(turnstile-)Mechanismus (z. B. bei fünfbindigen Phosphorverbindungen)

Die theoretische Untersuchung dieser Platzwechselforgänge erfordert quantenchemische Methoden, insbesondere die Untersuchung der chemischen Bindung im Ausgangs-, End- und intermediären Zustand sowie die Berücksichtigung der Kernbewegungen. Man kann jedoch wesentliche Informationen auch ohne Analyse der Elektronenstruktur des Moleküls und Untersuchung der realen Kernbewegungen erhal-

ten, indem man sich nur auf die Graphentheorie und gruppentheoretische Konzeptionen stützt. Dazu muß man sich mit dem Begriff der »Permutationsisomerie« vertraut machen.

Als Permutationsisomere werden Verbindungen bezeichnet, die gleiche qualitative und quantitative Zusammensetzung, gleiche Liganden und dasselbe Molekülgerüst aufweisen und sich voneinander nur durch die Verteilung der Liganden auf die Gerüstplätze unterscheiden.<sup>1</sup>

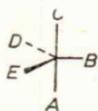
Die Liganden werden mit  $\{l_1, l_2, \dots, l_n\}$  und die Gerüstplätze im Molekül mit  $\{s_1, s_2, \dots, s_n\}$  numeriert. Dann entspricht jedem Permutationsisomeren eine  $(n \times 2)$  Matrix:

$$\begin{pmatrix} l \\ s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & n \\ i & j & k & \dots & m \end{pmatrix}$$

Die erste Zeile der Matrix enthält die aufeinanderfolgenden Indizes (Nummern) die Liganden, und die zweite die Indizes (Nummern) der Gerüstplätze. Als Beispiel betrachten wir das trigonal-bipyramidale System mit einer bestimmten Numerierung der Gerüstplätze:



Die fünf Liganden bezeichnen wir:  $l_1 \sim A$ ,  $l_2 \sim B$ ,  $l_3 \sim C$ ,  $l_4 \sim D$ ,  $l_5 \sim E$ . Dann entspricht dem Permutationsisomeren

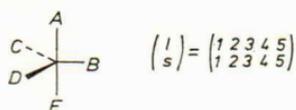


die Matrix

$$\begin{pmatrix} s \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 5 & 2 & 1 & 3 & 4 \end{pmatrix}$$

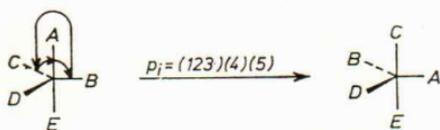
1 Unter Gerüstplatz versteht man eine Position neben dem Zentralatom, die von einem beliebigen Liganden besetzt werden kann.

Sie drückt aus, daß der erste Ligand (A) sich an fünfter Position befindet, der zweite (B) – an zweiter, der dritte (C) – an erster usw. Das folgende Isomere wird als Standard angenommen:



Wenn ein Permutationsisomeres eines Moleküls in ein anderes übergeht, das sich vom ersten unterscheidet, so spricht man von einer Permutationsisomerisierung.

Als Beispiel eines solchen Vorgangs kann die folgende Umgruppierung dienen:



Das Symbol  $p_i = (123)(4)(5)$  bezeichnet eine Permutation, in deren Ergebnis ein Ligand, der sich ursprünglich in Position 1 befand, in Position 2 übergeht, und der Ligand, der Position 2 einnahm, Position 3 besetzt, während der vorher hier befindliche sich nach Position 1 begibt. Eine solche zyklische Vertauschung ist oben durch das Symbol (123) ausgedrückt. Diesen Ausdruck nennt man Zyklus. Die Länge des Zyklus, d. h. die Anzahl der in ihm enthaltenen Elemente, ist in diesem Fall drei. Zyklen der Länge eins bedeuten, daß der Ligand, der sich in der angegebenen Lage befindet, diese im Verlauf der Umgruppierung nicht verläßt. So verbleiben in unserem Fall die Liganden auf den Positionen 4 und 5, deshalb entsprechen ihnen die Zyklen (4) und (5).

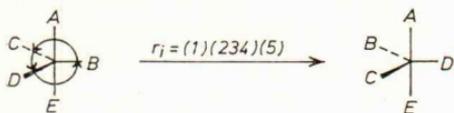
Man muß beachten, daß die Pfeile, die die Richtung der Ligandenwanderung angeben, relativen Charakter haben und den wahren Mechanismus der Umgruppierung nicht widerspiegeln. Letzterer kann entweder experimentell oder mit den Methoden der Quantenchemie bestimmt werden.

Warum so kompliziert?

An dieser Stelle erhebt sich die Frage, ob es nicht einfacher wäre, alle möglichen Permutationen der Liganden zu bestimmen (wenn  $n!$  sehr groß ist, eben mit Hilfe eines Rechners) und dann jene auszuwählen, denen die kleinsten Aktivierungsbarrieren entsprechen.

So kann man aber nur vorgehen, wenn das Molekül *keine* Symmetrieelemente hat. In der Mehrzahl der Fälle ist die Anzahl der *verschiedenen* Permutationsisomerisierungen kleiner als  $n!$ . Dafür gibt es einige Gründe.

Erstens entsprechen einige Permutationen der Drehung des Moleküls um eine seiner Symmetrieachsen, z. B.:



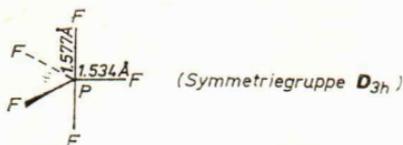
und führen nicht zu Permutationsisomerisierungen, das Molekül hat sich einfach im Raum gedreht. Die Gesamtheit aller Permutationen, die auf die Menge der Indizes der Gerüstplätze wirken und Eigenrotationen des Moleküls entsprechen, bilden eine Gruppe, die gewöhnlich mit  $R$  bezeichnet wird und eine Untergruppe  $S_n$  aller Permutationen der  $n$  Liganden ist.

Jeder beliebigen Symmetrieoperation (sowohl den Drehungen als auch den Spiegelungen) kann man eine Permutation zuordnen. Mit anderen Worten: die Symmetrieoperationen der molekularen Punktgruppe  $G$  erzeugen eine Permutationsgruppe der Indizes der Skelettlagen ( $G_s$ ). Es ist anzumerken, daß auch  $G_s$  in der Regel nicht zur Gruppe  $S_n$  isomorph ist (siehe oben).

Zweitens, wenn alle Liganden ihrer Natur nach identisch sind und sich nur durch ihre Nummern unterscheiden, so erweisen sich alle Isomerisierungen infolge der Molekülsymmetrie als ununterscheidbar.

Derartige Platzwechsel kann man zum Beispiel mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie (NMR) unterscheiden. Das gelang

zum Beispiel beim Phosphorpentafluorid  $\text{PF}_5$ . Durch Elektronendiffraktionsuntersuchungen und die Analyse von IR-Spektren wurde die Geometrie dieses Moleküls bestimmt:



Das NMR-Spektrum erlaubt den Schluß, daß ein Austausch zwischen axialen (apicalen) und äquatorialen Fluoratomen stattfindet. Aus geometrischen Überlegungen, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Länge der axialen und äquatorialen P-F-Bindungen in  $\text{PF}_5$  hätte man erwartet, daß das NMR-Spektrum aus zwei Dubletts besteht, mit einem Verhältnis der integralen Intensitäten von 2 : 3. Tatsächlich zeigt das beobachtete NMR-Spektrum von  $\text{PF}_5$  (an  $^{19}\text{F}$ ) nur ein Dublett, das durch die Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen den P- und F-Kernen hervorgerufen wird, d. h., eine Aufspaltung der Signale zwischen axialen und äquatorialen Atomen tritt bei Temperaturen oberhalb  $-100^\circ\text{C}$  nicht auf.

Somit kann man bei weitem nicht alle Permutationen als Permutationsisomerisierungen ansehen. Es ist notwendig, unterscheidbare Permutationen herauszufinden. Folgendes Kriterium für die Ununterscheidbarkeit der Ligandenpermutationen wurde 1971 von dem amerikanischen Chemiker W. Klemperer vorgeschlagen:<sup>1</sup>

Zwei Permutationsisomerisierungen  $p_n$  und  $p_m$  sind ununterscheidbar (identisch) im Falle einer vollkommen symmetrischen (achiralen) Umgebung des Zentralatoms, wenn für irgendeine Permutation  $g_i \in G_s$  die Gleichung erfüllt ist:

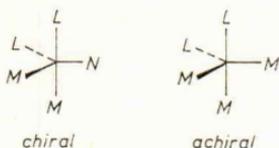
$$p_n = g_i^{-1} p_m g_i \quad (36)$$

Im entgegengesetzten Fall sind die Reaktionen  $p_n$  und  $p_m$  unterscheidbar.

1 Klemperer, W. G.: J. Amer. chem. Soc. 94 (1972) S. 6940 u. 8360

## Was ist Chiralität?

Der Begriff Chiralität bezeichnet die Eigenschaft solcher Moleküle, die nicht mit ihrem Spiegelbild kongruent sind.<sup>1</sup> Alle Koordinationspolyeder mit identischen Liganden sind achiral. Wenn aber die Liganden verschieden sind, so können sich chirale Verbindungen bilden. So ist ein Tetraeder mit vier verschiedenen Liganden chiral. Eine trigonale Bipyramide und eine tetragonale Pyramide können (müssen aber nicht) chiral sein, wenn drei (oder mehr) verschiedene Typen von Liganden vorliegen. Z. B.:



Im weiteren beschränken wir uns nur auf den Fall der intramolekularen Isomerisierung in achiralen Molekülen.

Im Bild 48 ist die Beziehung zwischen zwei ununterscheidbaren Permutationsisomerisierungen angegeben ( $g_i = (1)(234)(5)$  entspricht einer Drehung um die Achse  $C_3$ , die durch die Liganden  $AE$  verläuft).

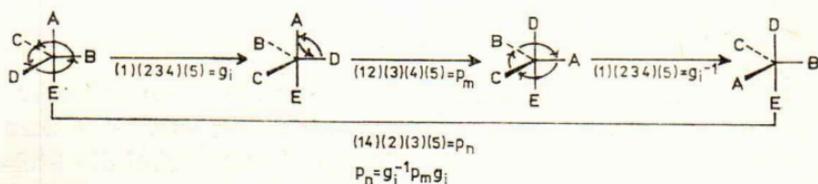


Bild 48. Zwei nichtunterscheidbare Permutationsisomerisierungen, nach W. Klemperer

<sup>1</sup> Mehr zu diesem Begriff in der Broschüre »Symmetrie in der Welt der Moleküle« des gleichen Autors (s. Fußnote S. 11).

## Berechnung der Ununterscheidbaren

Die Anzahl der ununterscheidbaren Reaktionen bestimmt man mit Hilfe des Abzählpolynoms, dessen Koeffizienten mit Methoden der Graphentheorie und der Theorie der Permutationsgruppen bestimmt werden. Wir haben hier keine Möglichkeit, das Vorgehen bei der Koeffizientenbestimmung zu beschreiben und beschränken uns nur auf die Betrachtung einiger Begriffe, die notwendig sind, um die mathematischen Resultate in der Chemie anwenden zu können.

Eine Menge von Permutationen  $\{p_i\}$ , die die Beziehung (36) erfüllt, bildet eine Restklasse der Gruppe  $S_n$  (und ihrer Untergruppe  $G_s$ ). Die Gesamtzahl derartiger Klassen minus die Anzahl der Klassen, die aus Elementen der Gruppe  $R$  bestehen, ist gleich der Anzahl der formal unterscheidbaren Permutationsisomerisierungen für ein achirales Molekül.

Man kann beweisen, daß die Permutationen, die zu ein und derselben Klasse gehören, die gleiche zyklische Struktur (den gleichen zyklischen Typ) aufweisen. Wir wollen das Gesagte an einem Beispiel verdeutlichen. Zwei Symmetrieoperationen  $C_3$  der Gruppe  $D_{3h}$  entsprechen zwei Permutationen einer Klasse:

$$\begin{array}{l} (1) \quad (2 \ 3 \ 4) \quad (5) \\ (1) \quad (2 \ 4 \ 3) \quad (5) \end{array}$$

Beide enthalten Zyklen der Länge eins und je einen Zyklus der Länge drei. Die zyklische Struktur dieser Permutationen drückt man durch das Symbol  $(2,0,1,0,0)$  aus, wobei die Stellung der in Klammern stehenden Ziffer die Länge des Zyklus angibt und ihr Betrag die Anzahl der Zyklen dieser Länge. Im Symbol  $(2,0,1,0,0)$  steht auf dem ersten Platz eine zwei, da beide Permutationen jeweils zwei Zyklen der Länge eins enthalten usw.<sup>1</sup>

---

1 Zuweilen wird auch eine andere Symbolik verwendet, z. B. im Abschnitt 3. des Buches von *I. G. Kaplan* »Die Symmetrie von Vielelektronensystemen« (russ.). Moskau: Verlag Nauka 1969

In allgemeiner Form hat das Symbol für die zyklische Struktur der Permutationen einer Klasse die Form  $(j_1, j_2, \dots, j_n)$ , wobei  $j_1$  die Anzahl der Zyklen mit der Länge eins,  $j_2$  die Anzahl der Zyklen mit der Länge zwei usw. bedeuten. Jeder unterscheidbaren Permutationsisomerisierung entspricht eine Klasse und ein zyklischer Typ.

Nun kann man das Abzählpolynom  $F$  für die Bestimmung der unterscheidbaren Permutationsisomerisierungen in allgemeiner Form schreiben:

$$F = \sum_{(j_1, j_2, \dots, j_n)} A'_{j_1, j_2, \dots, j_n} a_1^{j_1} a_2^{j_2} \dots a_n^{j_n} \quad (37)$$

$A'_{j_1, j_2, \dots, j_n}$  Anzahl der unterscheidbaren Vorgänge des zyklischen Typs  $(j_1, j_2, \dots, j_n)$ ; der Strich bedeutet, daß die Permutationen, die Eigenrotationen entsprechen, nicht berücksichtigt werden

$a_i$  bestimmte relative Variable

Die Summation wird nach allen zyklischen Typen vorgenommen.

Indem *Klemperer* die Methode der Graphenabzählung (den Satz von *Pólya*) verwendete, erhielt er für den Fall eines achiralen trigonal-bipyramidalen Moleküls ( $D_{3h}$ ):

$$F = 3a_1^3 a_2^1 + 2a_1^2 a_3^1 + 2a_1^1 a_2^2 + 3a_1^1 a_4^1 + 3a_2^1 a_3^1 + 2a_5^1 \quad (38)$$

Dechiffrieren wir diesen Ausdruck am Beispiel des ersten Summanden:  $3a_1^3 a_2^1$ . Der untere Index ( $i$ ) der Variablen  $a_k^i$  bezeichnet die Länge des Zyklus und der obere ( $k$ ) die Anzahl der Zyklen der Länge  $i$ . Dann bedeutet der erste Summand in der Gleichung (38), daß drei unterschiedliche Permutationen des zyklischen Typs (3,1,0,0,0) existieren.

Im Bild 49 sind alle 15 unterscheidbaren Permutationsisomerisierungen für ein achirales pentakoordiniertes Molekül der Symmetrie  $D_{3h}$  angegeben.

Von *Klemperer* wurden auch andere Fälle untersucht: 1. das Molekül ist chiral, 2. ein chirales oder achirales Molekül befindet sich nicht in einer fixierten Lage (in einem Kristall-

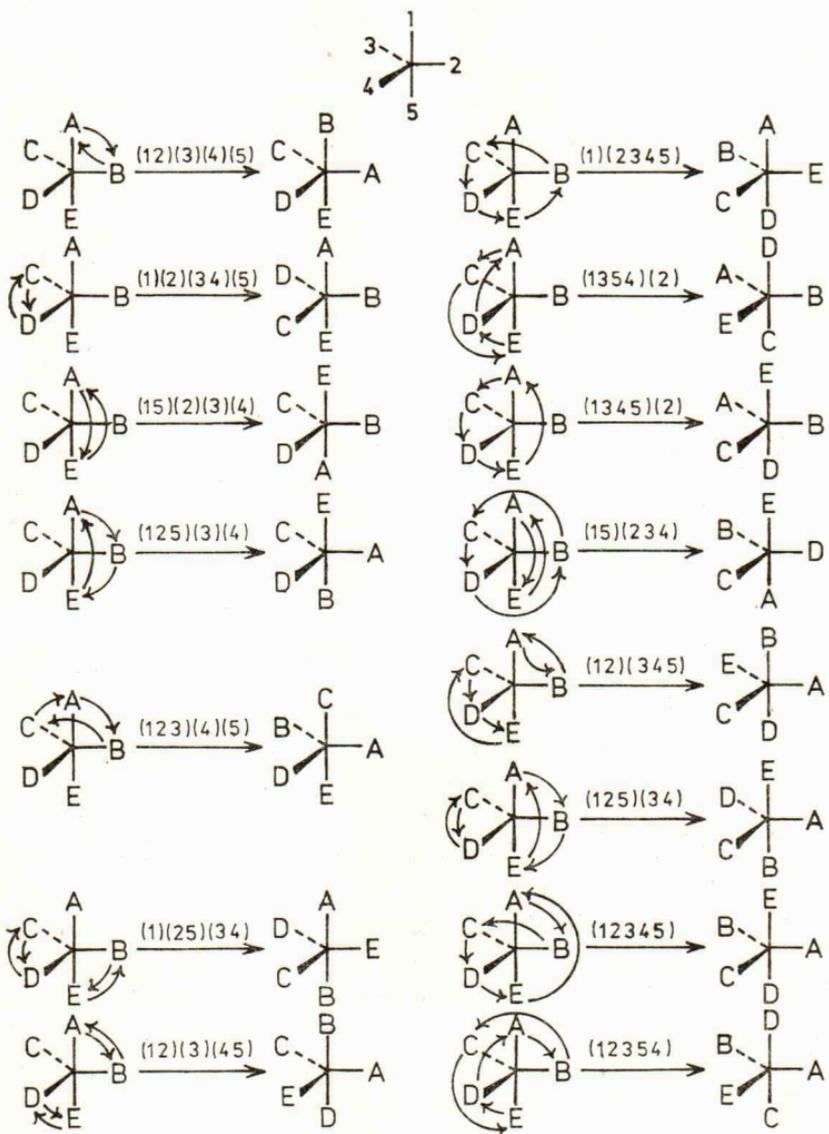


Bild 49. Die 15 unterscheidbaren Permutationsisomerisierungen eines achiralen pentakoordinierten Moleküls (Punktgruppe  $D_{3h}$ ).

gitter), sondern unterliegt Rotationen und Translationen (in der flüssigen oder Gasphase).

Damit kann man schon vor der Analyse der Verteilung von Elektronen- und Kerndichte, nur unter Verwendung von Methoden der Graphen- und Gruppentheorie, wertvolle Informationen über den möglichen Charakter der Permutationsisomerisierungen erhalten.

## 7.5. Cayleys Schüler

Die Arbeiten *Cayleys* zum Abzählen der Isomeren fand die Aufmerksamkeit vieler Chemiker und Mathematiker. 1882 hielt *Cayley* einige Vorlesungen in den USA zur Anwendung der Mathematik in der Strukturchemie. Etwas früher hatte der englische Mathematiker *J. J. Sylvester*, der die erste mathematische Fachzeitschrift in den USA gründete, einen Artikel über die Anwendung algebraischer Methoden in der Valenztheorie veröffentlicht. *Sylvester* selbst beschäftigte sich nicht mit den Problemen der Abzählung von Isomeren. Seine Forschungen, die später (1901 bis 1904) in Deutschland durch *P. Jordan* und in Rußland durch *V. G. Alekseev* übernommen wurden, waren die mathematische Grundlage für die ein Vierteljahrhundert später geschaffene Theorie der Spinvalenz. Die Autoren dieser Theorie (*W. Heitler*, *F. London*, *M. Born*, *H. Weyl*, *Ju. B. Rumer* u. a.) konnten die Untersuchungen von *Sylvester*, *Jordan* und *Alekseev* im Hinblick auf quantenchemische Aufgabenstellungen verwenden.

Was jedoch die Abzählung der Isomeren betrifft, so gelang es im 19. Jahrhundert ungeachtet vielfacher Versuche nicht, die Resultate *Cayleys* weiterzuentwickeln. Erst in den 30er Jahren unseres Jahrhunderts leiteten die Amerikaner *H. R. Henze* und *C. M. Blair*<sup>1</sup> eine Formel zur Bestimmung der Anzahl von Isomeren aliphatischer Verbindungen einiger homologer Reihen ab. Entscheidende Bedeutung für die Lösung dieser Aufgabe hatte die Entdeckung des sogenannten Abzählsatzes von *Pólya* im Jahre 1937.<sup>1</sup>

---

1 J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) S. 3042 u. 3077

In Anbetracht der Kompliziertheit dieses Satzes ist es hier schlecht möglich, seinen Inhalt darzulegen. Wir behandeln hier nur einen wichtigen Spezialfall – die Abzählung der Isomeren der substituierten Benzenderivate.

In Tabelle 6 ist die Wechselwirkung zwischen den Symmetrioperationen der Punktgruppe des topologischen Graphen des Benzenmoleküls und den Permutationen seiner Knoten dargestellt. Außerdem ist der zyklische Typ jeder Permutation angegeben. Unter Verwendung der in dieser Tabelle angegebenen Daten, erhält man den folgenden zu Gleichung (37) analogen Ausdruck:

$$Z(C_6H_6) = 1/g \sum_{(j_1 \dots j_n)} a_1^{j_1} a_2^{j_2}, \dots, a_n^{j_n}$$

$g$  Ordnung der Gruppe, d. h. Anzahl der in ihr enthaltenen Elemente

Für die Gruppe des topologischen Graphen des Benzens ist  $g = 12$ . Dann erhält man:

$$Z(C_6H_6) = 1/12 \{ a_1^6 + 2a_6^1 + 2a_3^2 + 3a_1^2 a_2^2 + 4a_2^3 \} \quad (39)$$

Um die Anzahl der Isomeren der substituierten Benzenderivate nach dem Satz von *Pólya* zu bestimmen (die substituierte Gruppe wird als einwertig angesehen), muß man im Ausdruck (39) eine Variablentransformation vornehmen.

$$\begin{aligned} a_n^{j_n} &\rightarrow (1 + x^n)^{j_n} \\ a_1^6 &\rightarrow (1 + x)^6 \\ a_2^3 &\rightarrow (1 + x^2)^3 \\ a_1^2 a_2^2 &\rightarrow (1 + x)^2 (1 + x^2)^2 \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

1 Acta Math. 68 (1937) S. 145.

In einer speziellen Formulierung wurde dieses Theorem von dem Mathematiker *J. Redfield* (1927) und unabhängig von den Chemikern *A. Lann* und *J. Senior* (1929) aufgestellt.

Tabelle 6. Symmetrieoperationen des topologischen Graphen des Benzenmoleküls, Permutationen der Knoten des Graphen und deren zyklischer Typ

Symmetrie- operationen des topo- logischen Graphen des Benzens	Permutationen der Knoten des topologischen Graphen des Benzens	Zyklischer Typ der Permutation
$E$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{pmatrix} = (1) (2) (3) (4) (5) (6)$	$(6, 0, 0, 0, 0, 0)$
$C_6^+$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 6 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \end{pmatrix} = (1\ 6\ 5\ 4\ 3\ 2)$	$(0, 0, 0, 0, 0, 1)$
$C_6^-$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 1 \end{pmatrix} = (1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6)$	$(0, 0, 0, 0, 0, 1)$
$C_3^+$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 5 & 6 & 1 & 2 & 3 & 4 \end{pmatrix} = (1\ 5\ 3) (2\ 6\ 4)$	$(0, 0, 2, 0, 0, 0)$
$C_3^-$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 3 & 4 & 5 & 6 & 1 & 2 \end{pmatrix} = (1\ 3\ 5) (2\ 4\ 6)$	$(0, 0, 2, 0, 0, 0)$
$C_2$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 4 & 5 & 6 & 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} = (1\ 4) (2\ 5) (3\ 6)$	$(0, 3, 0, 0, 0, 0)$
$\sigma_v^{(1)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 1 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 \end{pmatrix} = (1) (2\ 6) (3\ 5) (4)$	$(2, 2, 0, 0, 0, 0)$
$\sigma_v^{(2)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 5 & 4 & 3 & 2 & 1 & 6 \end{pmatrix} = (1\ 5) (2\ 4) (3) (6)$	$(2, 2, 0, 0, 0, 0)$
$\sigma_v^{(3)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 3 & 2 & 1 & 6 & 5 & 4 \end{pmatrix} = (1\ 3) (2) (4\ 6) (5)$	$(2, 2, 0, 0, 0, 0)$
$\sigma_v^{(4)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} = (1\ 6) (2\ 5) (3\ 4)$	$(0, 3, 0, 0, 0, 0)$
$\sigma_v^{(5)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 2 & 1 & 6 & 5 & 4 & 3 \end{pmatrix} = (1\ 2) (3\ 6) (4\ 5)$	$(0, 3, 0, 0, 0, 0)$
$\sigma_v^{(6)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 4 & 3 & 2 & 1 & 6 & 5 \end{pmatrix} = (1\ 4) (2\ 3) (5\ 6)$	$(0, 3, 0, 0, 0, 0)$

Nach einigen einfachen Umformungen erhält man das folgende Abzählpolynom:

$$1 + x + 3x^2 + 3x^3 + 3x^4 + x^5 + x^6$$

in dem der Exponent von  $x$  gleich der Anzahl der einwertigen Gruppen ist, die mit dem Benzenskelett verbunden sind. Der entsprechende Koeffizient gibt die Anzahl der Isomeren an. Der Summand  $3x^2$  bedeutet z. B., daß es drei zweifach substituierte Benzenderivate gibt (s. Bild 50).

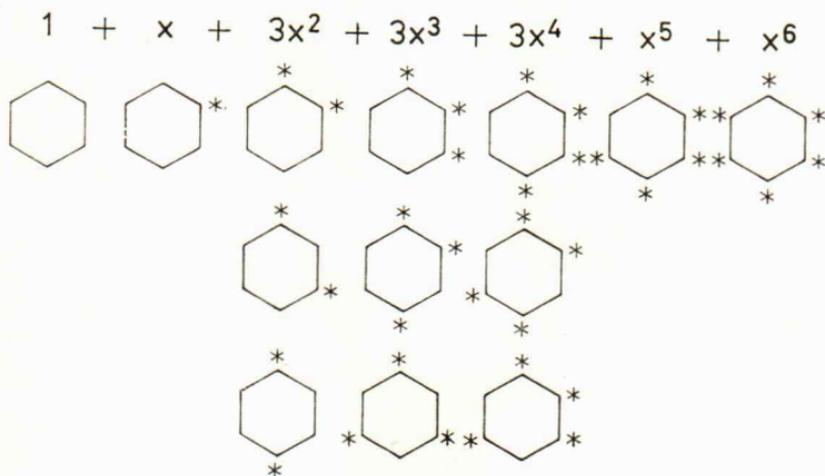


Bild 50. Isomerenzahl gleichartig substituierter Benzene (nach dem Satz von Pólya)

### Die Vorhersage eines russischen Chemikers

In den 70er und 80er Jahren des 19. Jahrhunderts lebte in der chemischen Literatur, vor allem in der russischen, die Polemik zur chemischen Struktur wieder auf. Ein entschiedener Gegner von *Butlerov* war *N. A. Menšutkin*. Auch *D. I. Mendelejev* verhielt sich kritisch zur Strukturtheorie. Beide stellten der Strukturtheorie die sogenannte Substitutions-



	1	2	3	4	5	6
6	5	4	3	2	1	

Damit ergibt sich folgende Permutation:

$$p = \begin{pmatrix} 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \end{pmatrix} = (15)(24)(3) \quad (40)$$

Die weiteren Erörterungen *Menšutkins* kann man leicht mit Begriffen aus der Theorie der Permutationsgruppen interpretieren. Dabei ist die Anzahl der Zyklen in der Permutation (40) gleich der Anzahl der zweifach substituierten Derivate, d. h. 3 (ortho-, meta- und para-), und die Zahlen, die sich in einem Zyklus befinden, geben die Nummern der äquivalenten Lagen im einfach substituierten Derivat an.

Obwohl *Menšutkin* Permutationsgruppen nicht explizit verwandte (und sie wohl auch nicht kannte), haben seine Betrachtungen trotzdem »Permutationsgruppen«-Charakter.

Damit soll keinesfalls die Bedeutung der *Butlerovs*chen Theorie geschmälert, sondern vielmehr auf die tiefe rationale Bedeutung der von *Menšutkin* vorgeschlagenen Substitutionstheorie hingewiesen werden.<sup>1</sup>

## 7.6. Die Zweige eines topologischen Baumes

Bisher war vom Abzählen der Isomeren verschiedener chemischer Stoffklassen die Rede. Nicht weniger wichtig ist es, topologische Indizes zu finden, die jedes einzelne Isomere charakterisieren. Bei dem am häufigsten untersuchten Fall der isomeren Alkane ergab sich die Notwendigkeit, Parame-

---

1 Eine eingehende Erörterung dieser Theorie und der Polemik zwischen *Butlerov* und *Menšutkin* findet man in dem Artikel von *I. S. Dmitriev* und *L. A. Karceva* »Die Theorie der chemischen Struktur und das Problem der Aromatizität« (russ.) in: Probleme der Geschichte und Methodologie der Chemie, Heft 2 (Herausg. *R. B. Dobrotin*), Verlag LGU, Leningrad 1978, 136 S.

ter zu finden, die den Grad der Verzweigung des Kohlenstoffgerüsts angeben. Leider erwiesen sich viele der vorgeschlagenen Charakteristika gegenüber unterschiedlichen Isomeren nicht genügend empfindlich. 1977 entwickelten *D. Bončev* (Bulgarien) und *N. Trinajstić* (Jugoslawien) eine Methode, um die Verzweichtigkeit des topologischen Graphen (genauer eines Baumes) der Alkane zu bestimmen. Diese beruht auf der Graphen- und der Informationstheorie.

### Das Maß der Information

Ursprünglich bezeichnete der Begriff »Information« die zwischen den Menschen ausgetauschten Daten und hatte rein qualitativen Charakter. In den letzten 30 Jahren wurde eine quantitative Theorie ausgearbeitet, deren Grundlagen wir kurz behandeln wollen.

Angenommen, ein bestimmtes System besteht aus  $N$  Elektronen. Dann wird die erhaltene Informationsmenge durch die Formel von *C. E. Shannon* folgendermaßen definiert:<sup>1</sup>

$$I = N \log_2 N - \sum_{i=1}^n N_i \log_2 N_i$$

$n$  Anzahl der unterschiedlichen Gesamtheiten (Teilmengen) der Elemente des Systems, die durch ein bestimmtes Kennzeichen verknüpft sind

$N_i$  Anzahl der Elemente in der  $i$ -ten Teilmenge

Die auf ein Element des Systems ( $\bar{I}$ ) bezogene Informationsmenge ist gleich:

---

1 Der amerikanische Wissenschaftler *Shannon* ging bei der Ableitung dieser Formel von der statistischen Interpretation des Informationsbegriffes aus. Dennoch kann die Auswahl der Elemente nicht zufällig, sondern nur nach einem bestimmten Programm vorgenommen werden. Die Hauptsache ist die Existenz einer großen Anzahl von Elementen und nicht ihr zufälliger Charakter.

$$\bar{I} = \frac{I}{N} = - \sum_i p_i \log_2 p_i$$

$p_i = \frac{N_i}{N}$  Wahrscheinlichkeit, ein beliebig ausgewähltes Element des Systems in der  $i$ -ten Gesamtheit anzutreffen

Die Informationsmenge wird in speziellen Dualeinheiten-bits gemessen. Nach Auffassung des englischen Kybernetikers *W. R. Ashby* ist der Begriff »Information« ein Maß für die Mannigfaltigkeit (variety) eines Systems. So besitzt die Menge dreier verschiedenfarbiger Kugeln die Mannigfaltigkeit in drei Elementen. Jede Inhomogenität der Verteilung von Stoff oder Energie in Raum oder Zeit wird ebenfalls durch die Größe  $I$  (oder  $\bar{I}$ ) ausgedrückt. Im Fall eines vollkommen homogenen Systems

( $N_i = N$ ) ist  $I = 0$  und für ein vollkommen inhomogenes System

( $N_i = 1$ ) ist  $I = I_{\max} = N \log_2 N$ .

Im Jahre 1955 führte *N. Rashevski* (USA) den Begriff der topologischen Information des Graphen ( $I_{\text{top}}$ ) ein. Seine Theorie beruht auf der Aufteilung der Menge von  $N$  Knoten eines Graphen auf die Klassen topologisch äquivalenter Knoten. Die Größe  $I_{\text{top}}$  erwies sich jedoch als nicht anwendbar, um die Verzweigungen des Kohlenstoffskeletts der Alkane zu charakterisieren.

### Kriterium der Verzweigkeit

Die Methode von *Bončev* und *Trinajstić* beruht auf der Betrachtung der Matrix  $D$ , deren Elemente ( $d_{kl}$ ) die Abstände zwischen den Knoten  $k$  und  $l$  des Graphen bestimmen (siehe Abschnitt 2. und Bild 51). Mit zunehmender Verzweigkeit des Graphen verkürzen sich die Abstände zwischen den Knoten. Wenn man die Menge, die aus den  $N^2$  Elementen der Matrix  $D$  besteht ( $N$  von ihnen sind Nullen), in Gruppen einteilt, wie das in Tabelle 7 gezeigt ist, erhält man ( $m + 1$ )

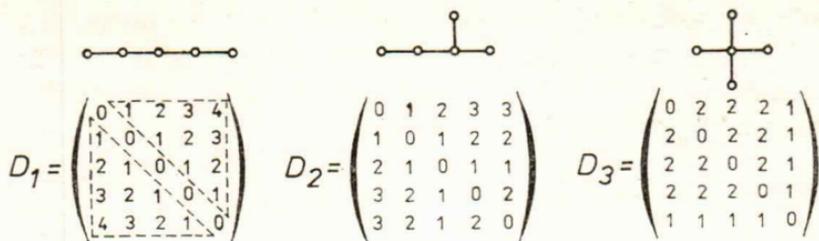


Bild 51. Graphen und zugehörige *Bončev-Trinajstić*-Matrizen der drei isomeren Pentane

Tabelle 7. Einteilung der Elemente der Matrix  $D_1$  in Gruppen mit jeweils gleichem Abstand zwischen den Knoten

Gruppennummer	1	2	3	4
Elemente der Matrix $D_1$	{4,4}	{3,3,3,3}	{2,2,2,2,2,2}	{1,1,1,1,1,1,1,1}

Gruppen mit  $m = (d_{kl})_{\max}$ . Die Wahrscheinlichkeit, ein beliebig ausgewähltes Matrixelement  $d_{kl}$  in der  $i$ -ten Gruppe anzutreffen, ist gleich:

$$p_i = \frac{2k_i}{N^2}$$

$2k_i$  Gesamtzahl der Elemente in dieser Gruppe

*Bončev* und *Trinajstić* führten den Begriff der Information über die Abstände im Graphen ( $I_D$ ) ein:

$$I_D = N^2 \log_2 N^2 - N \log_2 N - \sum_{i=1}^m 2k_i \log_2 2k_i \quad (41)$$

und

$$\bar{I}_D = -\frac{1}{N} \log_2 \frac{1}{N} - \sum_{i=1}^m \frac{2k_i}{N^2} \log_2 \frac{2k_i}{N^2} \quad (42)$$

Jedes Element der Matrix  $D$  kommt in der unteren drei-

eckigen Submatrix so oft vor (nämlich  $k_i$  mal) wie in der oberen (s. Bild 51). Deshalb kann man der Einfachheit halber die Gleichungen (41) und (42) durch Gleichungen für eine der angegebenen Submatrizen ersetzen:

$$I'_D = \frac{N(N-1)}{2} \log_2 \frac{N(N-1)}{2} - \sum_i k_i \log_2 k_i$$

$$\bar{I}'_D = - \sum_i \frac{k_i}{\frac{N(N-1)}{2}} \log_2 \frac{k_i}{\frac{N(N-1)}{2}}$$

$\frac{N(N-1)}{2}$  Anzahl der Elemente in der oberen (oder auch unteren) dreieckigen Submatrix

Zum Beispiel erhalten wir für den topologischen Baum des  $n$ -Pentans ( $N = 5$ ) (s. Bild 51)

Elemente der Matrix  $D_1$ : 1,2,3,4

Werte  $k_i$ : 4,3,2,1

Daraus folgt:

$$\bar{I}'_D = - \left\{ \frac{4}{10} \log_2 \frac{4}{10} + \frac{3}{10} \log_2 \frac{3}{10} + \frac{2}{10} \log_2 \frac{2}{10} + \frac{1}{10} \log_2 \frac{1}{10} \right\}$$

$= 1,84644$  und  $I_{D_1} = 18,4644$

Die Werte  $I'_D$  und  $\bar{I}'_D$  charakterisieren die Inhomogenität der Verteilung der Abstände zwischen den Knoten im Graphen. Ihre Werte nehmen monoton ab mit zunehmender »Verzweigtheit« des topologischen Baumes des Moleküls. Außerdem kann man den Grad der Verzweigtheit des Kohlenstoffskeletts dem maximalen Eigenwert der topologischen Matrix des Moleküls gegenüberstellen (s. Tabelle 8).

Die von *Bončev* und *Trinajstič* erhaltenen Charakteristika der Verzweigung des Kohlenstoffskeletts eines Moleküls haben große Bedeutung, da sie sich mit einer Vielzahl von physikochemischen Eigenschaften der Verbindungen korrelieren lassen.<sup>1</sup>

---

1 Ausführlich dazu s. *Bončev, S.; Trinajstić, N.*: J. chem. Physics 67 (1977) S. 4517

Tabelle 8. Gegenüberstellung des Verzweigungsgrades des Kohlenstoffskeletts von Alkanen mit topologischen Größen

$n$	Graph des Moleküls	$l'_D$	$X_{\max}$
4		8,7549	1,618
		6,0000	1,732
5		18,4644	1,732
		15,2193	1,848
		9,7095	2,000
6		32,2389	1,802
		28,6293	1,902
		27,3842	1,932
		23,4840	2,000
		22,5874	2,074

### 7.7. Die Topologie des Übergangszustandes

Topologische Methoden fanden nicht nur bei der Untersuchung von Molekülstrukturen Anwendung, sondern auch

beim Studium von Geschwindigkeiten und Mechanismen chemischer Reaktionen. Ein Beispiel dafür ist die topologische Theorie konzertierter (synchroner) Prozesse.

### Die Evans-Regel

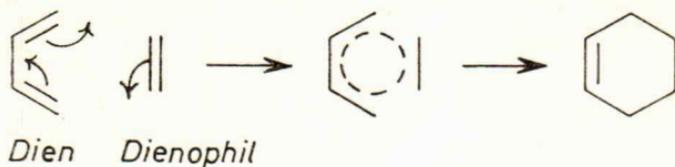
1938 bis 1939 untersuchte der englische Chemiker *M. G. Evans* die *Diels-Alder*-Reaktion. Er formulierte sie als einen konzertierten Prozeß, in dessen Verlauf sechs  $2p$ -AO des Kohlenstoffs (4 des Diens und 2 des Dienophils) überlappen und einen cyclischen Übergangszustand bilden, der topologisch mit Benzen äquivalent (homöomorph) (s. Bild 52) und deshalb stabilisiert ist. Der Prozeß der Dimerisierung des Ethens zu Cyclobutan muß andererseits über einen antiaromatischen (destabilisierten) Übergangszustand verlaufen, der dem Cyclobutadien topologisch äquivalent ist (s. Bild 53). Deshalb ist diese Reaktion thermisch verboten.

Die Ideen von *Evans* wurden 1952 von *M. J. S. Dewar* und 1966 von *H. E. Zimmerman* weiterentwickelt. Für konzertierte Reaktionen, deren Übergangszustand als Ring dargestellt werden kann, zu dem jedes Ringatom ein AO beisteuert, wurde die Bezeichnung pericyclisch eingeführt.

### Anti-Hückel-Systeme

1964 betrachtete *E. Heilbronner* einen ungewöhnlichen Typ cyclischer  $\pi$ -Elektronensysteme mit einem Polyenband, das ungeradzahligfach verdreht ist. Die Topologie eines derartigen Moleküls erinnert an die des sogenannten *Möbius*-Bandes (s. Bild 54) – einer Fläche, die erstmals von dem deutschen Mathematiker *J. Listing* 1861 beschrieben und danach 1863 bis 1865 im Detail durch *A. F. Möbius* untersucht wurde. Ein *Möbius*-Band kann nicht mit zwei Farben, von innen und von außen gefärbt werden, es ist eine einseitige Oberfläche. Cyclische  $\pi$ -Elektronensysteme mit der Topologie eines *Möbius*-Bandes nennt man *Anti-Hückel*- oder *Möbius-Systeme*.

Reaktion:



Übergangszustand:

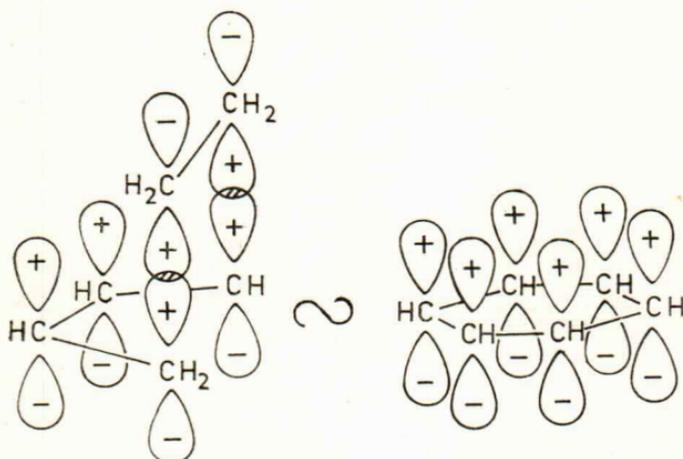
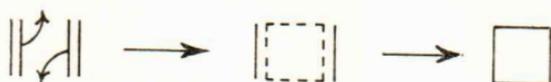


Bild 52. Die *Diels-Alder*-Reaktion – eine thermische erlaubte  $[\pi^2 + \pi^2]$ -Cycloaddition mit aromatischem Übergangszustand

In solchen Systemen gibt es eine ungerade Anzahl von Plätzen, wo die AO benachbarter Atome »nicht in Phase« überlappen. Obwohl noch kein einziges derartiges System erhalten werden konnte, ist nach *Dewar* »ihre Grundkonzeption von großer Bedeutung. Ein System, in dem eine Phasenverschiebung der AO unvermeidlich ist, unterscheidet sich topologisch von einem, in dem sie sich umgehen läßt... Dieser Unterschied hängt nur von der Topologie der Überlappung derjenigen AO ab, die an der Formierung des delokalisierten Systems teilnehmen und absolut nicht von den MO, die aus diesen AO konstruiert werden können.« (s. auch S. 123)

Reaktion:



Übergangszustand:

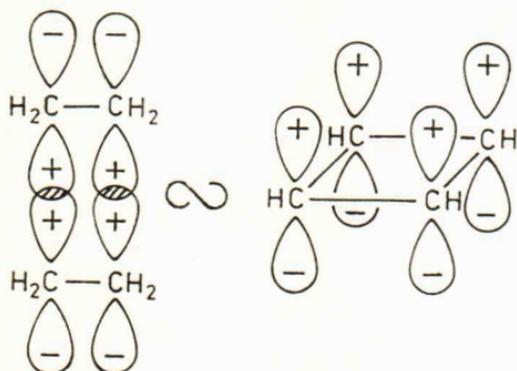


Bild 53. Die Ethen-Cyclodimerisierung – eine thermisch verbotene  $[\pi^2 + \pi^2]$ -Cycloaddition mit antiaromatischem Übergangszustand

"Phasensprung" der AO

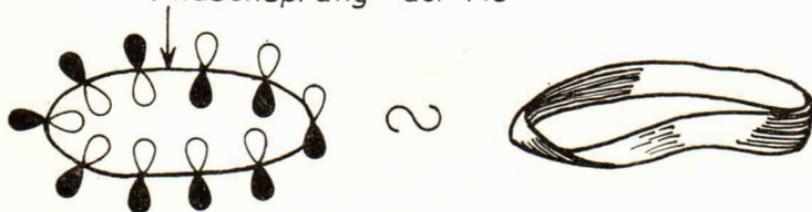


Bild 54. Möbius-Band und Anti-Hückel-Topologie eines cyclisch konjugierten Polyens

Die Zimmerman-Diagramme

Für Anti-Hückel-Systeme wird die MO-Energie durch folgende Formel bestimmt:

$$\varepsilon_k = a - 2\beta \cos \left[ \frac{2\pi (k + 1)}{N} \right]$$

( $k = 0, 1, 2, \dots, N - 1$ )

Dementsprechend ist für diese Systeme auch die *Frostsche* Regel durch die von *Zimmerman*<sup>1</sup> zu ersetzen. Letztere unterscheidet sich von der erstgenannten durch die Lage des in den Kreis einbeschriebenen regulären Vielecks (s. Bild 55 – vgl. mit Bild 4).

### Die Anti-Hückel-Aromatizität

Die Aromatizitätsregeln für Anti-Hückel-Systeme sind denen gewöhnlicher Hückel-Systeme entgegengesetzt (s. Tabelle 9).

Tabelle 9. Aromatizitätsregel für Anti-Hückel- und Hückel-Systeme

Anzahl der $\pi$ -Elektronen	Topologischer Typ des Systems	Charakter des Systems
$4N + 2$	Hückel-Typ	aromatisch
	Anti-Hückel-Typ	antiaromatisch
$4N$	Hückel-Typ	antiaromatisch
	Anti-Hückel-Typ	aromatisch

### Das Evans-Dewar-Zimmerman-Kriterium

Nach diesem Kriterium verlaufen thermische pericyclische Reaktionen über einen cyclischen Übergangszustand mit Hückel-Topologie, wenn dieser  $(4N + 2)$   $\pi$ -Elektronen enthält und über einen Übergangszustand mit Anti-Hückel-(Möbius-) Topologie, wenn er  $4N$   $\pi$ -Elektronen enthält.

1 *Zimmerman, H. E.:* Accounts chem. Res. 4 (1971) S. 272

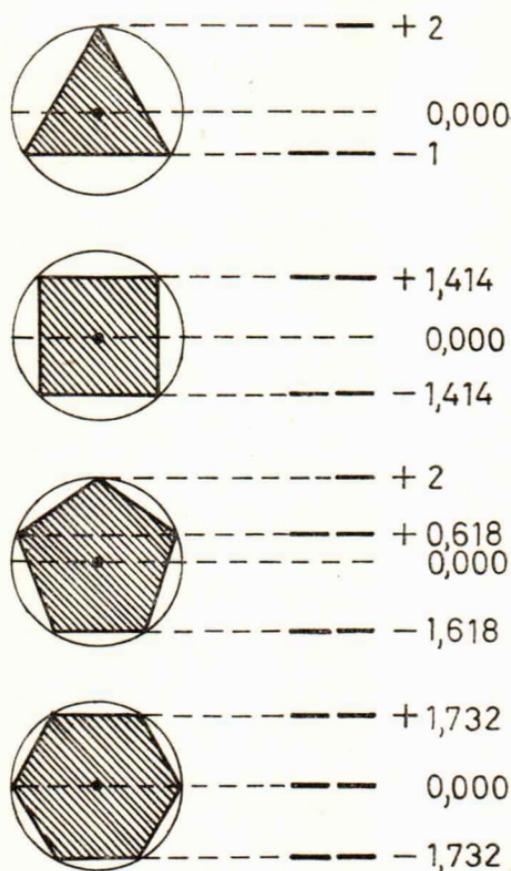


Bild 55. Bestimmung der  $\pi$ -MO-Energien für Anti-Hückel-Systeme nach H. E. Zimmerman

Zur Bestimmung der Topologie des Übergangszustandes muß man den Cyclus »abschreiten« und die Anzahl der Vorzeichenwechsel der AO zusammenzählen.<sup>1</sup> Ein Hückel-System hat eine gerade (die Null einbezogen), ein Anti-Hückel-System eine ungerade Anzahl von Vorzeichenwechseln.

1 Selbstverständlich gehören zu einem Ring nicht nur  $p$ -AO. Vorzeichenwechsel längs ein und desselben AO werden hierbei nicht berücksichtigt.

Als Beispiel betrachten wir die electrocyclische Umwandlung von Cyclobuten in Butadien. Die Öffnung des Cyclobutenringes kann sowohl durch gleichsinnige (conrotatorische) (s. Bild 56a) als auch durch gegensinnige (disrotatorische) Drehung (s. Bild 56b) erfolgen. In beiden Übergangszuständen wechselwirken die Hybrid-AO der Methylen-Kohlenstoffatome nicht nur untereinander, sondern auch mit den  $p_z$ -AO der Bindung C = C, d. h., man erhält ein System, in dem jedes Kohlenstoffatom AO besitzt, die mit AO von benachbarten Atomen wechselwirken. Dabei gehört der Vierelektronenzustand bei Disrotation zum *Hückel*-Typ und ist antiaromatisch, und der durch Conrotation erhaltene Übergangszustand hat *Anti-Hückel*-Topologie und ist aromatisch. Infol-

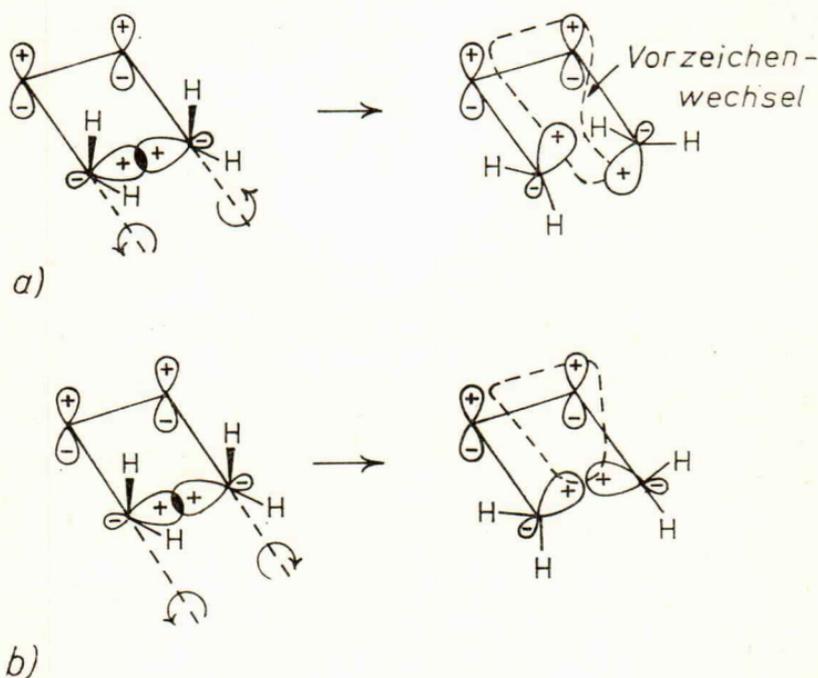


Bild 56. Öffnung des Cyclobutenrings

- a) conrotatorische Öffnung
- b) disrotatorische Öffnung

gedessen verläuft die betrachtete Reaktion thermisch unter Conrotation.

### Symmetrie oder Topologie?

Konzertierte Reaktionen wurden theoretisch von *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann* auf der Grundlage des von ihnen formulierten Prinzips der Erhaltung der Orbitalsymmetrie betrachtet. Dieses anfänglich wie die Bergpredigt verkündete Prinzip wurde in der Folge einer detaillierten quantenchemischen Analyse unterzogen. *Dewar* zeigte, daß »die Differenzierung pericyclischer Reaktionen nichts mit der Symmetrie gemein hat. Die Natur der Reaktion ist durch die Topologie der AO-Überlappung im pericyclischen Übergangszustand determiniert und nicht durch die Symmetrie der MO«.

## Schlußbemerkungen

Wir haben über die vielfältigen Anwendungen der Graphentheorie in der Chemie berichtet. Selbstverständlich konnte dabei auf vieles nicht eingegangen werden. Dazu gehören solche Themen wie die Topologie der Potentialflächen der Moleküle, topologische Aspekte der Thermodynamik heterogener Gleichgewichtssysteme (die in den letzten Jahren in den Arbeiten von *V. T. Žarov*, *A. V. Storonkin* und anderen Autoren untersucht wurden), die Graphentheorie und Kodierung chemischer Informationen. Jedoch schon die Darlegungen in dieser Broschüre verdeutlichen die fundamentale Bedeutung topologischer Ideen und Methoden. Im Bild 57 sind diejenigen Gebiete der Chemie aufgeführt, in denen topologische und graphentheoretische Methoden bisher angewandt wurden.

Besonders groß ist die Rolle, die topologische Vorstellungen in der Stereochemie spielen. Hierzu noch ein recht eindrucksvolles Beispiel. In letzter Zeit wird in der chemischen

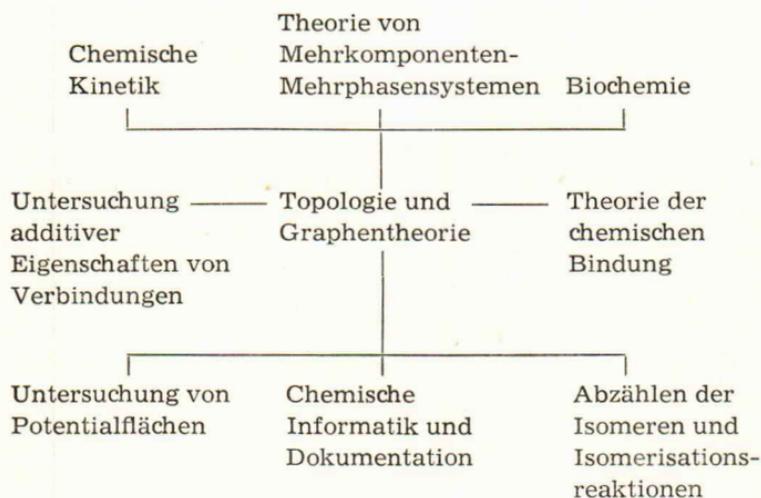


Bild 57. Wechselbeziehungen von Topologie und Graphentheorie zu einigen Teildisziplinen der Chemie

Fachliteratur eine Reihe von Fragen intensiv diskutiert, die mit Begriffen wie stereochemische Konfiguration, Konformation und Chiralität zusammenhängen. Insbesondere wurde gezeigt, daß der Begriff Konfiguration nur auf chirale Moleküle angewandt werden kann. Im Zusammenhang damit wurden verschiedene Typen von Moleküldeformationen betrachtet, die sowohl unter Veränderung als auch Erhalt der Konfiguration ablaufen. Besonderes Interesse ruft der erste Typ der Umwandlungen hervor. Er verläuft entweder über ein chirales Intermediat (z. B. die *Berry*-Pseudorotation einer trigonalen Bipyramide – siehe Bild 46), oder über ein achirales Intermediat (z. B. beim digonalen Twist). Im einen wie im anderen Fall ändert sich die topologische Figur des Moleküls. Bei der Betrachtung ähnlicher intramolekularer Bewegungen ist zu berücksichtigen, daß im Molekül einige ausgezeichnete Punkte existieren können. Das zwingt dazu, in die rein geometrische Betrachtung einige Korrekturen einzubeziehen. Nehmen wir zum Beispiel ein Molekül mit der Symmetrie  $T_d$ . Im Unterschied zum rein geometrisch verstandenen Tetraeder (und in diesem Sinne sind alle Tetraeder homöomorph) gibt es in der Regel im tetraedrischen Molekül einen ausgezeichneten Punkt, an dem sich das Zentralatom befindet. Bei der Deformation einer solchen tetraedrischen Struktur in eine disphenoide (schaukelförmige) und anschließend in eine tetragonale Pyramide kommt dieser ausgezeichnete Punkt (das Zentralatom) zuerst auf die Oberfläche des Disphenoids und wird dann zur Spitze der Pyramide. Dieses und ähnliche Beispiele führten zum Begriff der molekularen topologischen Figur in Verbindung mit besonderen Punkten des Moleküls. Es konnte gezeigt werden, daß es für jedes Molekül eine einzige molekulare topologische Form gibt.<sup>1</sup> Wenn im Verlauf eines Konformationsüberganges die molekulare topologische

---

1 Leser, die sich für die Anwendung topologischer Methoden in der Stereochemie interessieren, verweisen wir auf das ausgezeichnete Buch von V. I. Sokolov »Einführung in die theoretische Stereochemie« (russ.) (s. Literaturempfehlungen zu diesem Abschnitt).

Form erhalten bleibt, so werden die diesem Übergang entsprechenden Konformationen einem Konfigurationstyp zugeordnet. Mit anderen Worten, die Konfiguration bleibt für eine bestimmte Menge von Molekülkonformationen erhalten. Berücksichtigt man noch, daß der Begriff Konfiguration (gemeint ist die absolute Konfiguration) nur einen Sinn hat, wenn ein Molekül chiral ist, dann kann er folgendermaßen definiert werden: Die stereochemische (absolute) Konfiguration ist ein inneres Invariant einer chiralen molekularen topologischen Form.

Ein solches Vorgehen erwies sich in der theoretischen Stereochemie als sehr nützlich. Es gestattet, die topologische Ähnlichkeit verschiedener chemischer Strukturen zu ermitteln. So kann man z. B. zeigen, daß der Konformationsübergang zwischen der verdeckten und der gestaffelten Konformation des Ethanmoleküls analog ist zum trigonalen Twist im Oktaeder, in dessen Ergebnis ein trigonales Prisma entsteht. In diesen Grenzkonformationen ist die molekulare topologische Form des Ethans ein trigonales Prisma bzw. trigonales Antiprisma, mit zwei inneren ausgezeichneten Punkten, die durch Kohlenstoffatome besetzt sind.

In der Gegenwart finden solche für das übliche Herangehen an chemische Probleme zunächst ungewöhnliche mathematische Disziplinen wie Mengenlehre, Topologie, Graphentheorie, mathematische Logik, Informationstheorie usw. immer stärker Eingang in die verschiedenen Gebiete der Chemie. Dieser Prozeß der nichtquantitativen Mathematisierung des Wissens ist charakteristisch für die Entwicklung der modernen Naturwissenschaften.

---

## Erklärung wichtiger Begriffe

---

### *Annulene*

von *F. Sondheimer* eingeführte allgemeine Bezeichnung für monocyclische konjugierte Polyene mit gerader Zahl von C-Atomen, allgemeine Formel  $(CH)_n$ . Benzen ist [6]Annulen, Cyclooctatetraen [8]Annulen usw.

### *Aromatizität*

Begriff, der sich auf den Vergleich der Elektronenenergie eines cyclisch konjugierten Moleküls mit der eines linear konjugierten Moleküls gleicher Zahl und Anordnung der Mehrfachbindungen gründet. Ist das cyclisch konjugierte Molekül energieärmer (d. h. thermodynamisch stabiler) als das entsprechende linear konjugierte System, nennt man es aromatisch, ist es jedoch energiereicher (destabilisiert), dann nennt man es antiaromatisch. Die Beziehungen zwischen Topologie (*Hückel-* oder *Möbius-Typ*), Zahl der  $\pi$ -Elektronen ( $4n + 2$  bzw.  $4n$ ) und (Anti-) Aromatizität zeigt Tabelle 9.

Im gleichen Sinne werden die Begriffe Homoaromatizität und Antihomoaromatizität bei cyclisch homokonjugierten Systemen verwendet.

### *Automorphismus eines Graphen*

Der Automorphismus eines Graphen ist die isomorphe Abbildung eines Graphen auf sich selbst. Die Menge aller Automorphismen eines Graphen bildet die Gruppe des Graphen (Knotengruppe des Graphen).

### Determinante

Funktion, die jeder  $n$ -reihigen quadratischen Matrix  $A = (a_{ik})$  mit reellen bzw. komplexen Elementen  $a_{ik}$  eindeutig eine reelle bzw. komplexe Zahl  $D = \det A = |a_{ik}|$  zuordnet.

Die Determinante jeder  $p$ -reihigen quadratischen Untermatrix mit  $p < n$  bezeichnet man als Unterdeterminante (oder Minor)  $p$ -ter Ordnung von  $D$ . Die Unterdeterminante  $D_{ik}$  von  $(n-1)$ -ter Ordnung, die aus  $D$  durch Streichen der  $i$ -ten Zeile und der  $k$ -ten Spalte hervorgeht, heißt Unterdeterminante des Elements  $a_{ik}$ . Die Adjunkte oder das algebraische Komplement  $A_{ik} = (-1)^{i+k} D_{ik}$  des Elementes  $a_{ik}$  ist die mit dem Vorzeichen  $(-1)^{i+k}$  versehene Unterdeterminante.

### Graph

Zusammenfassung zweier Mengen von Elementargebilden, der Menge  $V$  der  $p$  Knotenpunkte und der Menge  $E$  der  $q$  Kanten (ungeordnete Paare verschiedener Knoten aus  $V$ : ungerichteter Graph; geordnete Paare: gerichteter Graph). Die Zuordnung der Knotenpaare erfolgt mit Hilfe einer Inzidenzfunktion  $f$ , die auf der Menge der Knotenpunkte erklärt ist. Als *Grad (Valenz)* eines Knotenpunktes bezeichnet man die Anzahl der sich in ihm treffenden Kanten. Eine *Kante*, deren Endpunkte zusammenfallen, heißt *Schleife* oder *Schlinge*. Ist mehreren Kanten dasselbe Paar von Knotenpunkten zugeordnet, so spricht man von einer *Mehrfachkante*. Ein Graph, der Schleifen und Mehrfachkanten enthält, wird oft als *Pseudograph* bezeichnet und ein Graph, der Mehrfachkanten, aber keine Schleifen enthält, als *Multigraph*. Ein Graph ohne Schlingen und Mehrfachkanten heißt *schlicht*. Die Kanten  $q_1, q_2, \dots, q_n$  eines ungerichteten Graphen bilden eine *Kantenfolge*, wenn für  $i = 2, 3, \dots, g-1$  die Kante  $q_i$  einen ihrer Endpunkte mit  $q_{i-1}$  und den anderen mit  $q_{i+1}$  gemeinsam hat. Ein *Kantenzug* ist eine Kantenfolge, die keine Kante zweimal enthält; ein *Weg*  $W$  ist ein Kantenzug, der keinen Knotenpunkt zweimal enthält und dessen beide Endpunkte verschieden sind. Bei Verbindung der Endpunkte eines Weges durch Hinzunahme einer nicht zu  $W$  gehörenden Kante entsteht ein *Zyklus* oder *Kreis*.

Als *Teilgraph (Untergraph)* bezeichnet man einen ungerichteten oder gerichteten Graphen, in dem die Mengen der Knoten und Kanten Teilmengen der Mengen eines Graphen sind.

Die *Färbung eines Graphen* ist die Zuordnung einer Farbe zu jedem Knotenpunkt eines ungerichteten Graphen  $G$ . Haben be-

nachbarte Knotenpunkte unterschiedliche Farben, so heißt die Färbung zulässig. Ein mit zwei Farben zulässig färbbarer Graph heißt *paar* oder *bichromatisch*.

Ein endlicher Graph  $G$  kann durch ein geometrisches Bild  $G'$  veranschaulicht werden. Es entsteht durch eine eindeutige Abbildung der Menge der Knotenpunkte auf Punkte der Ebene.  $G$  ist zu seinem geometrischen Bild  $G'$  isomorph, d. h., die Abbildung ist relationstreu: Relationen zwischen den Elementen von  $G$  gehen in Relationen zwischen den Bildelementen in  $G'$  über.

Als *isomorphe* Abbildung eines ungerichteten Graphen auf einen anderen bezeichnet man die eindeutige Abbildung der Knoten und Kanten eines Graphen auf einen anderen bei Erhaltung der Inzidenzbeziehungen.

### *Hückel-Methoden*

sind das HMO- und das EHT- (Extended Hückel Theory) Verfahren, die sich auf  $\pi$ -Elektronen beschränken bzw. alle Valenzelektronen erfassen können.

Das HMO-Verfahren ist eine semiempirische Berechnungsmethode, bei der der *Hamilton*-Operator nicht explizit angegeben wird. Die Diagonalelemente in der effektiven Matrix  $H$  werden als *Coulomb*-Integral (Symbol  $\alpha$ ) bezeichnet. Die Nichtdiagonalelemente, die aus den Orbitalen benachbarter chemisch gebundener Atome gebildet werden, heißen Resonanzintegrale (Symbol  $\beta$ ). Alle anderen Matrixelemente werden gleich Null gesetzt.

### *Hückel-Näherung*

Drastische Näherung, die bei quantenchemischen Berechnungen zu weitgehenden Vereinfachungen führt, wobei keine Iteration notwendig ist. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen wird vernachlässigt, und es wird ein effektiver Einelektronenoperator verwendet.

### *Isomerie*

Als Isomerie bezeichnet man Moleküle mit der gleichen Bruttoszusammensetzung (Summenformel), deren Atome sich in der Sequenz oder in der räumlichen Anordnung unterscheiden. Isomere unterteilt man in zwei große Gruppen: Konstitutionsisomere und Stereoisomere (verschiedene räumliche Anordnung der Atome bei gleicher Sequenz). Erstere können gerüstisomer, stellungsisomer, valenzisomer, funktionsisomer, tautomer usw. sein.

Stereoisomere sind entweder enantiomer oder diastereomer. Topologische Isomerie und Permutationsisomerie sind spezielle Formen der Stereoisomerie.

### Konjugation

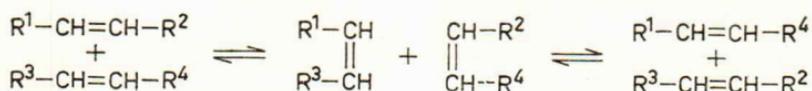
Sind 2 Atome, von denen Mehrfachbindungen ausgehen, durch eine  $\sigma$ -Bindung miteinander verbunden, dann spricht man von konjugierten Mehrfachbindungen oder konjugierten Systemen. Man unterscheidet offen (linear), gekreuzt und cyclisch konjugierte Systeme. Auch wenn Mehrfachbindungen durch zwei  $\sigma$ -Bindungen getrennt sind, kann bei geeigneter räumlicher Orientierung eine Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen durch den Raum erfolgen, wenn die  $p_\pi$ -Orbitale nahe genug liegen, um sich (geringfügig) zu überlappen: sie wird Homokonjugation genannt.

### Matrix

System von  $m \times n$  Größen, die in einem rechteckigen Schema von  $m$  (waagerechten) Zeilen und  $n$  (senkrechten) Spalten angeordnet sind. Die  $m \times n$  Größen nennt man die Elemente der Matrix.

### Metathese

Durch Übergangsmetallverbindungen homogen oder heterogen katalysierte Gleichgewichtsreaktion zwischen Alkenen, bei der formal die Alkylidengruppen  $RCH=$  (meist, aber nicht immer paarweise) ausgetauscht werden:



Bei Cycloalkenen tritt eine Ringerweiterung ein, wobei sich im ersten Schritt zwei Cycloolefine zu einem doppelt so großen cyclischen Diolefin vereinigen. Bei Fortschreiten der Reaktion können Makrocyclen entstehen.

### Möbius-Band

Von dem Leipziger Mathematiker A. F. Möbius (1790–1868) 1858 entdeckte einseitige Fläche, die man sich leicht dadurch veranschaulichen kann, daß man einen schmalen Papierstreifen um  $180^\circ$  um die Längsachse dreht und danach beide Enden zu einem Ring verbindet.

### Permutation

Eindeutige Abbildung einer endlichen Menge  $\{a_1, a_2, \dots, a_n\}$  auf sich selbst. Daß durch die Permutationen  $P$  von  $\{a_1, a_2, \dots, a_n\}$  jedes  $a_i$  mit  $i = 1, 2, \dots, n$  auf  $p(a_i)$  abgebildet wird, stellt man durch die Schreibweise dar:

$$P = \left\{ \begin{array}{ccc} a_1 & a_2 & a_n \\ p(a_1) & p(a_2) & \dots & p(a_n) \end{array} \right\}$$

Dadurch ist es möglich, jeder Numerierung der Knoten eines Graphen eine bestimmte Permutation zuzuordnen. Die Menge der Permutationen von  $N$  Elementen bilden (bezüglich der Multiplikation) eine Gruppe, die als Permutations- oder Symmetriegruppe  $S_N$  bezeichnet wird. Dieser Sachverhalt gilt auch für  $N$  Knoten eines Graphen.

### Permutationsisomerie

Permutationsisomere nennt man monozentrische Moleküle, die sich nur in der Verteilung des Ligandensatzes auf das Molekülgerüst unterscheiden. Sie sind Stereoisomere. Die *Permutationsisomerisierung* ist demzufolge eine Umverteilung der Liganden auf die Gerüstplätze.

### Säkulargleichung

Die Säkulargleichungen

$$\sum_{j=1}^{j=N} (H_{kj} - \varepsilon_i \delta_{kj}) c_{ij} = 0$$

bilden ein System linearer und homogener Gleichungen, in welchem die Koeffizienten  $c_{ij}$  die Unbekannten sind, während die eingeklammerten Ausdrücke konstante Größen darstellen. Die Bedingung für ihre Lösbarkeit ist:

$$|H_{kj} - \varepsilon_i \delta_{kj}| = 0$$

### Störungsrechnung

Bei der Störungsrechnung wird der Einfluß von Abweichungen (Störungen) vom Berechnungsformalismus der Energieeigenwerte ermittelt. Im HMO-Verfahren können dies z. B. sein der Einfluß variabler  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte (Einbau von Heteroatomen u. a.) in der Störungsrechnung 1. Ordnung oder das Ersetzen der »starren« Basisfunktionen  $\psi_i$  durch flexible Funktionen  $\psi'_i$ , die sich den durch

die Störung bedingten Änderungen anzupassen vermögen (Störungsrechnung 2. Ordnung).

### *Topologie*

Wissenschaft, die aus der Analyse des Raumbegriffes Eigenschaften allgemeiner Räume herleitet. Der Raumbegriff wird dabei so allgemein wie möglich gefaßt. Insbesondere werden Eigenschaften von Figuren untersucht, die nicht von ihren Maßen und ihrer Form abhängen. Dazu zählen: Dehnung, Kompression, Biegung und Verdrehung (homöomorphe Umwandlungen). Topologie kann man deshalb auch als »Geometrie auf einer Gummihaut« bezeichnen.

### *Topologischer Graph*

Abbildung der chemischen Strukturformel ohne Berücksichtigung metrischer Eigenschaften wie Bindungslängen und Mehrfachbindungen.

### *Topologische Bindung*

Sie ist ihrer Natur nach keine chemische, sondern eine mechanische Bindung, durch die chemisch selbständige Untereinheiten in bestimmten topologischen Isomeren (Catenanen, Rotaxanen) zusammengehalten werden.

### *Topologische Isomerie*

Spezialfall der Stereoisomerie. Tritt bei cyclischen Verbindungen auf, deren chemisch selbständige Untereinheiten durch mechanische Verknüpfungen zusammengehalten werden (Catenane, Rotaxane) oder die innerhalb eines Ringes Verschlingungen enthalten (Knoten).

### *Topologische Matrix des Moleküls*

Darstellung des topologischen Graphen eines Moleküls mit Hilfe einer Matrix, wobei im einfachsten Fall nur unterschieden wird, ob jeweils zwei Atome miteinander gebunden sind oder nicht.

### *ZDO-Näherung* (von engl. zero differential overlap)

Zwei jeweils an verschiedenen Zentren lokalisierte Atom- oder Molekülorbitale  $\varphi_i$  und  $\varphi_j$  überschneiden sich in keinem Volumenelement  $d\tau$  des Raumes, d. h.

$$\varphi_i \varphi_j d\tau = 0$$

### *Zweielektronen-Dreizentrenbindung*

Sie ist der spezielle Fall einer Mehrzentrenbindung, deren Molekülzustände als Linearkombinationen der AO aller beteiligten Atome angesehen werden, und liegt vor, wenn drei Atome nur über zwei Valenzelektronen für die Ausbildung einer stabilen Bindung verfügen. Aus der Linearkombination der drei AO resultieren drei MO: ein bindendes, ein (in erster Näherung) nicht-bindendes und ein antibindendes. Die maximale Bindungsenergie wird bereits durch zwei Elektronen erreicht, die das bindende MO besetzen.

Sie dient vor allem zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Boranen und bestimmten kovalenten Verbindungen der Elemente der dritten Hauptgruppe.

---

## Empfohlene Literatur

---

Die Literaturempfehlung ist nach Abschnitten gegliedert und entspricht im wesentlichen dem jeweiligen Inhalt.

*Zu Abschnitt 1.*

*Birner, P.; Hofmann, H. J.; Weiß, C.:* MO-theoretische Methoden in der organischen Chemie. Berlin: Akademie-Verlag 1979 (WTB-Chemie Nr. 187).

*Heilbronner, E.; Bock, H.:* Das HMO-Modell und seine Anwendung. Weinheim: Verlag Chemie 1970.

*Scholz, M.; Köhler, H. J.:* Quantenchemie – Ein Lehrgang. Bd. 3: Quantenchemische Näherungsverfahren und ihre Anwendung in der organischen Chemie. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1981.

*Zu Abschnitt 2.*

*Sedláček, J.:* Einführung in die Graphentheorie. Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1968 (Mathematische Schülerbücherei Nr. 40).

*Sachs, H.:* Einführung in die Theorie endlicher Graphen. Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1970 (Mathematisch-Naturwissenschaftliche Bibliothek Bd. 43 u. 44).

*Wilson, R. J.:* Introduction to Graph Theory. Edinburg: Oliver and Boyd 1972.

*Harary, F.:* Graphentheorie (aus d. Engl.). München: Verlag R. Oldenbourg 1974.

*Cvetkovič, D.; Dood, M.; Sachs, H.:* Spectra of Graphs — Theory and Applications. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. New York — London: Academic Press 1980.

*Zu Abschnitt 3.*

*Gutman, I.; Trinajstić, N.:* Graph Theory and Molecular Orbitals. Fortschr. chem. Forsch. 42 (1973) S. 49.

*Gutman, I.; Graovač, A.; Trinajstić, N.:* Topological Approach to the Chemistry of Conjugated Molecules. Berlin: Springer Verlag 1977.

*Zu Abschnitt 4.*

*Dewar, M. J. S.; Dougherty, R.:* The Perturbation Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. New York — London: Plenum Press 1975.

*Zu Abschnitt 5.*

*Schill, G.:* Catenanes, Rotaxanes, and Knots. New York — London: Academic Press 1971.

*Zu Abschnitt 6.*

*Lipscomb, W. N.:* Boron Hydrides. New York: Benjamin 1963.

*Zu Abschnitt 7.*

*Rouvray, D. H.:* Graph Theory in Chemistry. R. I. C. Reviews 4 (1971) S. 173, und Uses of Graph Theory. Chem. Britain 10 (1974) S. 11.

*Harary, F.; Palmer, E. M.:* Graphical Enumeration. New York — London: Academic Press 1973.

*Jacimirski, K. B.:* Anwendung der Graphentheorie in der Chemie. Z. Chem. 13 (1973) S. 201 (Enthält vor allem die Anwendung auf Probleme der chemischen und biochemischen Kinetik.).

*Balaban, A. T. (Ed.):* Chemical Application of Graph Theory. New York — London: Academic Press 1976.

*Sokolov, V. I.:* Einführung in die theoretische Stereochemie (russ.). Moskau: Verlag Nauka 1979.

Darüberhinaus sei der Leser auf zwei Periodica verwiesen, deren Inhalt zu einem großen Teil der Anwendung der Graphentheorie auf chemische Probleme gewidmet ist:

*Informal Communications in Mathematical Chemistry* (Match) (Ed. *A. T. Balaban, A. S. Dreiding, A. Kerber, O. Polansky*) Heft 1 (1975) enthält eine Bibliographie zur Graphentheorie.

*Journal of Graph Theory*  
(Ed. *F. Harary*) Vol. 1 (1977).

# Sachwörterverzeichnis

- Abzählpolynom 156, 164, 170  
Allyl-Kation 92  
Allyl-Radikal 77 f., 80, 96  
Annulene 89, 98, 188  
Anti-*Hückel*-Aromatizität 181  
Aromaten, nichtbenzoide 38  
Aromatizität 36, 88, 93, 98 f.,  
188  
–, Anti- 90 ff.  
Atomladung 39, 57  
Atomorbital (AO) 14  
Automorphismus 83 f., 188  
Azulen 41, 98
- Barrelen** 115  
Benzen 25, 30, 40, 66, 72 f., 89,  
95 f., 168 f.  
Benzyl-Radikal 41  
*Berry*-Pseudorotation 157 f.  
Bicycloaromatizität 116  
Bindungslänge 25, 69  
 $\pi$ -Bindungsordnung 38, 42, 57,  
69  
Borane 124 ff.  
–, Bilanzgleichungen 129 ff.  
Butadien 25, 29, 39
- Catenane** 117 ff.  
charakteristisches Polynom  
56 ff., 66
- chemische Formeln 145 ff.  
Chiralität 163  
*Coulomb*-Integral 24, 61, 190  
Cyclobutadien 34, 96  
Cyclobutan 178  
Cyclobuten 183  
Cycloheptatrienyl-Kation 38  
Cyclooctatetraen 35  
Cyclopentadienyl-Anion 38, 89  
Cyclopropenyl-Kation 38, 92
- Dekaboran**-(14) 129  
Dekapentaen 98  
Delokalisierungsenergie 32,  
95 ff.  
Determinante 15 f., 189  
*Dewar*-Benzen 109  
Diboran 125  
*Diels-Alder*-Reaktion 178  
9,10-Dihydronaphthalen 108  
Diphenyl 84 f.  
1,4-Divinylbenzen 55  
Drehkreuz-Mechanismus 158  
Dreizentrenbindung 126 ff., 194
- Eigenvektor** 53, 61, 66  
**Eigenwert** 53  
Einelektronenwellenfunktion  
14  
elektrocyclische Reaktionen 183

$\pi$ -Elektronendichte 39, 42  
Elektronenmangelverbindung  
127  
Ethen 27, 39, 178  
*Evans-Dewar-Zimmerman-*  
Kriterium 181  
*Evans-Regel* 178

**Ferrocen** 38  
*Fock-Matrix* 19, 22  
*Frost-Musulin-Diagramme* 36  
Fulven 41

**Graph** 44 ff., 157, 189  
—, Baum 58, 153  
—, Entwicklung 70  
—, Färbung 64, 189  
—, Gruppe 80, 84  
—, paarer 65 f., 189  
—, schlichter 46, 189  
—, Spektrum 53 ff.  
—, topologischer 49 ff., 73 ff., 151,  
153, 193  
—, —, Verzweigtheit 173 ff.  
—, Zentrum 153  
—, zusammenhängender 48  
Graphen, isomorphe 45, 154,  
190  
—, isospektrale 55 f.  
Graphenabzählung 165  
Graphentheorie 10, 44 ff., 50, 61  
Gruppen, isomorphe 137  
—, topologisch äquivalente 137 f.

**Hamilton-Operator** 61, 190  
Heptalen 98  
Heptatrienyl-Kation 92  
Hexatrien 96  
HMO-Methode 21 ff., 61 ff., 190  
HOMO 105  
Homoallyl-Kation 91  
Homoaromazität 91

Homokonjugation 91, 191  
*Hückel-Näherung* 26, 190  
*Hückel-Regel* 36, 89 f., 97

**Ideogramme** 145  
Information 174 f.  
Informationsmenge 173 f.  
irreduzible Darstellung 86, 135,  
138 ff.  
Isomerenzahl 155 f.  
Isomerie 152, 190  
—, topologische 117

**Kanten** eines Graphen 44 ff.,  
189  
Kantenfolge 47 f., 189  
Kantenzug 47, 189  
Knoten eines Graphen 44 ff.,  
174, 189  
—, Valenz 44, 189  
Knotenabstand 48  
Knotenverbindungen 117, 123  
Konfiguration, absolute 186  
—, tetraedrische 133, 139, 186  
—, tetragonal-pyramidale 157  
—, trigonal-bipyramidale 157 ff.  
Königsberger-Brücken-  
Problem 142 f.  
Konjugation 25, 191  
Konstitutionsisomerie 190  
Koordinationspolyeder 163

**Laticyclen** 115  
LCAO 14, 22  
Liganden 134, 157 ff.  
Longicyclen 112  
LUMO 105

**Matrix** 15, 52, 66, 191  
—, diagonale 54  
—, effektive 22

- , Einheits- 23, 56, 62
- , Null- 56
- Mehrfachkante 46, 189
- 1,6-Methanocyclodecapentaen 110
- Metathese 123, 191
- Möbius-Band 122, 178, 191
- Möbius-Systeme 178
- Möbius-Verbindung 123
- Molekülgeometrie 69
- Molekülorbitale (MO) 14, 24, 26 ff.
- , antibindende 29, 31 f., 68 ff.
- , bindende 29 f., 67 ff.
- , nichtbindende 42, 68 ff., 96
- Multigraph 46, 189
  
- Naphthalen** 40, 98
- Naphthylmethyl 78 f.
- Norbornadien 109
- 7-Norbornadienyl-Anion 115
- 7-Norbornadienyl-Kation 113
  
- Orbitale** 14
- , topologische 62
- $\pi$ -Orbitalenergie 28, 33, 41, 62 f., 133
  
- Pauli-Prinzip** 14, 17
- Pentalen 71, 98
- Pericyclen 101, 108 ff.
- pericyclische Reaktionen 178, 181, 184
- Permutation 81 ff., 85 f., 160 ff., 192
- von Liganden 159
- , zyklische Vertauschung 160, 164, 168 f.
- Permutationsgruppe 81, 156, 161, 164, 192
- Permutationsisomerisierung 159 ff., 192
  
- Permutationsmatrix 82, 137
- Phasenregel 143
- 1-Phenylbutadien 98
- 2-Phenylbutadien 55
- Pseudograph 46, 189
- Pseudosymmetrie 103 ff.
  
- Reaktionskoordinate** 158
- Regel von *Dewar* und *Longuet-Higgins* 74
- Regel von *Longuet-Higgins* 78, 96
- Resonanzintegral 24, 61, 190
- Roothaan*-Gleichung 18
- Rotaxane 117
  
- Sachs-Graph** 57 ff.
- Satz über Paareigenschaften 41
- von *Euler* 143
- vom paaren Graphen 66 f.
- von *Pólya* 165, 168
- von *Sachs* 56 ff., 135
- Säkulardeterminante 22, 56
- Säkulargleichung 18, 22, 29, 33, 134, 192
- Schleife 46, 189
- Slater-Determinante** 14
- Spirocyclen 101, 110
- Stabilität, thermodynamische 25, 69, 115 f.
- Stereoisomere 190
- Störungsrechnung 94 ff., 134, 192
- Strukturmatrix 138 f.
- Strukturtheorien 149 ff.
- Styren 52
- Substitutionstheorie 171
- Symmetrieelemente 85 ff.
- Symmetriegruppe 85, 156
- Symmetrieeoperation 137, 168 f.
- Systeme, (nicht)alternierende 40 ff., 64 f.

- Teilgraph 46, 133 f., 189  
Topologie 9, 49, 144, 193  
– und Symmetrie 136 ff.  
– von Molekülen 63, 69  
topologische Bindung 117, 193  
– Indizes 172 ff.  
– Information 173  
– Isomerie 117, 191, 193  
– Matrix 51 f., 66, 81 ff., 133 ff.,  
193  
– –, Eigenvektor 53  
– –, Eigenwert 53, 62, 133  
trigonaler Twist 158  
Triphenylmethyl-Radikal 87  
Tropyliumion 38, 92 f.
- turnstile rotation 158  
Typentheorie 149, 171
- Übergangszustand 157, 178 f.  
Überlappungsintegral 18 ff.,  
62
- Wald 48  
Weg 47, 189  
Wellenfunktion 13  
Wurzelbaum 153
- ZDO-Näherung 20 ff., 63, 193  
Zimmerman-Diagramme 181 f.  
Zyklus 47, 57 ff., 65, 189

Im gleichen Verlag erschienen:

## **Nicht nur im Wasser**

Von Ju. Ja. Fialkov

Aus dem Russischen übersetzt von G. Lempe und Doz. Dr. rer. nat. D. Lempe

Bearbeitung der deutschsprachigen Ausgabe:

Prof. Dr. rer. nat. habil. S. Engels und Doz. Dr. rer. nat. D. Lempe

2., durchgesehene Auflage

126 Seiten mit 14 Bildern und 5 Tabellen

Format 12,5 × 20 cm · Broschur 6,50 M · Auslandspreis 9,— M

Bestell-Nr.: 541 525 0

Wasser ist nur eines aus der großen Zahl der Lösungsmittel. Die Broschüre beschäftigt sich mit den Eigenheiten und dem Verhalten von in nichtwäßrigen Lösungsmitteln gelösten Stoffen. Das Lösungsmittel beeinflusst entscheidend die Eigenschaften der in ihm gelösten Stoffe, ihre Reaktionen, an denen sie sich beteiligen, und ihre Endprodukte, die sich dabei bilden.

In den einzelnen Abschnitten wird nach einer ausführlichen Behandlung der wichtigsten Säure-Base-Theorien der Einfluß des Lösungsmittels auf einzelne Gleichgewichtsstadien in Lösungen sowie die Stärke von Elektrolyten untersucht. Über die Titration in nichtwäßrigen Lösungen und deren Azidität wird berichtet. Weiterhin wird die Kinetik von Reaktionen, die Synthese von Stoffen in nichtwäßrigen Lösungen und die elektrolytische Abscheidung von Metallen aus nichtwäßrigen Lösungen behandelt.

Am Ende der Broschüre werden wichtige Begriffe erläutert und Hinweise auf die in der DDR zugängliche weiterführende Literatur gegeben.

## **Vom Kristall zur Lösung**

Von G. A. Krestov und V. A. Kobenin

Aus dem Russischen übersetzt von G. Lempe und Doz. Dr. rer. nat.  
D. Lempe

Bearbeitung der deutschsprachigen Ausgabe: Doz. Dr. rer. nat.  
D. Lempe

144 Seiten mit 14 Bildern und 4 Tabellen

Format 12,5 × 20 cm · Broschur 8,50 M · Auslandspreis 11,— M  
Bestell-Nr.: 541 585 9

Wie bilden sich Lösungen von Elektrolyten, und welchen Einfluß übt die Natur des Elektrolyten und des Lösungsmittels auf diesen Prozeß aus? In welchem Zustand befindet sich das Ion in der Lösung? Diese und viele andere Fragen werden in der vorliegenden Broschüre beantwortet.

In den einzelnen Abschnitten werden nach einer allgemeinen Einführung die Struktur von Wasser und nichtwäßrigen Lösungsmitteln, Elektrolyte in Lösung und die Solvation der Ionen behandelt. Über Methoden der Untersuchung von Elektrolytlösungen und die Theorie der Elektrolytlösungen wird berichtet. Am Ende der Broschüre werden wichtige Begriffe erläutert und Hinweise auf weiterführende Literatur gegeben.

## Vom Atom zum Molekül

Von K. V. Ovčinnikov, I. N. Semenov und R. V. Bogdanov

Aus dem Russischen übersetzt und bearbeitet von Dr. rer. nat.  
W. Kalies

3., durchgesehene Auflage

151 Seiten mit 34 Bildern und 7 Tabellen

Format 12,5 × 20 cm · Broschur 8,50 M · Auslandspreis 10,- M  
Bestell-Nr.: 541 455 7

Wie wird eine chemische Bindung gebildet? Was versteht man unter dem Begriff Wertigkeit? Wodurch wird die Struktur eines Moleküls bestimmt? Auf diese und viele andere Fragen, die die chemische Bindung betreffen, geht die vorliegende Broschüre ein.

Die chemische Bindung wird auf der Grundlage quantenmechanischer Vorstellungen betrachtet. Dabei werden zwei mögliche Näherungsmethoden benutzt, die Theorie der Valenzstruktur und die Theorie der Molekülorbitale. An einfachen und komplizierten Beispielen werden die Ursachen der Bildung einer chemischen Bindung, ihr gerichteter Charakter und die Bindungsstärke behandelt. Ein ganzer Abschnitt ist dem Problem der »Wertigkeit« gewidmet. Am Ende der Broschüre werden wichtige Begriffe erläutert und Hinweise auf die in der DDR zugängliche weiterführende Literatur gegeben.

Bestellungen nehmen alle Buchhandlungen entgegen.

VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig

