

## GEDANKEN ZUR STRUKTUR CHEMISCHER REAKTIONEN

Peter Jörg Plath - Universität Bremen

Projekt: Physikalische Chemie der Oberflächenreaktionen  
- angewandte Katalyse -

In der Chemie kennt man Begriffe wie Konformation, Konfiguration und Konstitution, deren Verwendung in den gängigen Lehrbüchern der organischen Chemie im Zusammenhang mit der Stereochemie erläutert wird.<sup>1)</sup> Man verwendet diese Begriffe und die ihnen entsprechenden graphischen Darstellungen je nach Bedarf, wobei auffallend ist, daß bereits der Begriff der Konstitution es erlaubt, eine große Menge chemischer Verbindungen mit Hilfe von Konstitutionsformeln zu beschreiben. Diese "Valenzstrichformeln" sind überaus nützlich. Sie haben ihren Wahrheitsgehalt in der chemischen Praxis vielfach bewiesen. Die Kritik an ihnen beruht auf der elektronentheoretischen Deutung der chemischen Bindung und auf neuem chemischen Tatsachenmaterial, das mit dem Mittel der "Valenzstrichformel" in seinem chemischen Verhalten nicht mehr adäquat beschrieben werden kann.

Der in der Chemie verwandte Begriff der "Konstitution" ist synonym mit dem der "chemischen Struktur" und geht zurück auf die von Butlerov formulierten Prinzipien der Strukturtheorie,<sup>2)</sup> wobei ersterer heute jedoch eine gewisse inhaltliche Einschränkung gegenüber dem ursprünglichen Begriff der "chemischen Struktur" erfahren hat.

Ausgehend von dem Begriff der "chemischen Struktur" fassen wir die Struktur des chemischen Systems Molekül als die Menge der Relationen zwischen den Atomen des Moleküls auf. Jede derartige Relation ist dadurch bestimmt, daß sie bei einer chemischen Reaktion als realisierbarer Zusammenhang zwischen den Atomen nachweisbar sein sollte.

Dieser Gedanke wird zum Konstruktionsprinzip für die Graphen, wenn man jede realisierbare Relation, also

jeden chemischen Zusammenhang zwischen Atomen, als Kante zwischen Knoten darstellt. Insofern ist ein Graph als Abbild eines Moleküls das Bild der Möglichkeiten dieses Moleküls, chemisch zu reagieren.

Wenn wir die Kanten des Graphen als Relationen zwischen den Knoten, den Elementen des graphentheoretischen Systems auffassen, dann gehen wir davon aus, daß eine Kante eine zweielementige Teilmenge der Menge der Elemente des Systems ist, bzw. ein ungeordnetes Paar  $x = \{u, v\}$  von Elementen. Die Relationen sind hier also nicht unabhängig von den Elementen zu sehen.<sup>3)</sup> Bildet man den Kantengraphen  $L(G)$  des Graphen  $G$  des Moleküls, so bildet die Kantenmenge  $X$  von  $G$  die Knotenmenge  $U$  von  $L(G)$ . Die "chemische Struktur" des Molekülsystems wird in dieser abstrakten Form nun selber zu einem System, dem System der Relationen zwischen den Atomen des Moleküls.<sup>4)</sup>

Die Kanten des Graphen  $G$  stellen als Bilder der Struktur des Moleküls in diesem Modell einen Ausdruck der Reaktionsmöglichkeiten des Moleküls dar. Sie sind Ausdruck für mögliche Nachbarschaftsbeziehungen von Atomen in den Reaktanden einer chemischen Reaktion. Beschreibt man eine beliebige Reaktion, so ändert sich im Verlauf der Reaktion der chemische Zusammenhang zwischen den Atomen der an der Reaktion beteiligten Moleküle. Um dies zu erklären, nimmt man gemeinhin an, daß die Atome, zwischen denen eine Bindungsänderung stattfinden soll, sich räumlich einander nähern müssen und vorübergehend einen "Übergangskomplex" bilden. Dieser Komplex ist dadurch gekennzeichnet, daß sich in ihm die durch die Elektronen vermittelten Zusammenhänge zwischen den Atomen umgestalten. Für die Struktur dieses Komplexes sind also nur die Atome von Interesse, zwischen denen eine Änderung des chemischen Zusammenhanges auftritt. Sie bilden einen Raum, den wir als Molekülreaktionsraum bezeichnen im Unterschied zum Begriff des Übergangskomplexes, mit dem bestimmte elektronentheoretische Vorstellungen verknüpft sind.

Ein interessanter Spezialfall einer chemischen Reaktion liegt vor, wenn Ausgangs- und Endprodukte der Reaktion identisch sind. Solche Reaktionssysteme trifft man bei Molekülen mit fluktuierenden Bindungen an. Wir fassen nun den Molekülreaktionsraum als ein Molekül mit fluktuierender Bindung auf, das bei der Reaktion sich selbst gegenüber - der Bindungsfluktuation - sich in Form der Ausgangs- bzw. Endprodukte aufhebt. Die Strukturen der Produkte sollten sich aus der Struktur des Molekülreaktionsraumes ergeben und in ihr enthalten sein. Der Graph dieses Molekülreaktionsraumes beschreibt demnach die chemische Reaktion. Er sollte deswegen die Graphen der Produkte als Teilgraphen enthalten. Er enthält als Kanten all die Relationen zwischen denen im Verlauf der Reaktion ein chemischer Zusammenhang entstehen kann.

Während man bei den Graphen, sich in chemischer Ruhe befindlicher Moleküle für den Raum, der durch benachbarte Elemente aufgespannt wird, nie solche Strukturen findet, die zu dem nicht plättbaren vollständigen Graphen  $K_5$  bzw. dem vollständig paaren Graphen  $K_{3,3}$  isomorph sind, bereitet es keine Schwierigkeiten, entsprechende Graphen für den Molekülreaktionsraum zu konstruieren.<sup>5)</sup>

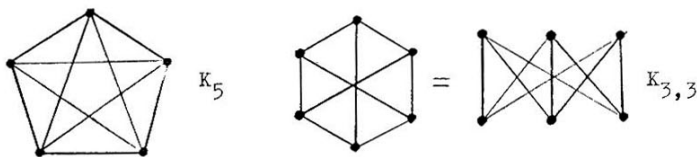


Abb.1 Die Kuratowskischen Graphen  $K_5$  und  $K_{3,3}$

Verläßt man aber den Raum der benachbarten Elemente eines Moleküls, so ist auch für statische Moleküle eine Struktur denkbar, die zu dem vollständig unipartiten Graphen  $K_5$  bzw. dem vollständig bipartiten Graphen  $K_{3,3}$  homöomorph ist.

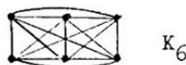
Solche homöomorphen Graphen kann man durch Halbierung oder allgemeiner durch Teilungen mindestens einer Kante in  $K_5$  bzw.  $K_{3,3}$  erzeugen. Dies ist jedoch gleichbedeutend mit dem Übergang von vollständig partiten zu nicht vollständig partiten Graphen.<sup>6)</sup>

Die bisherigen Untersuchungen legen die Vermutung nahe, daß nicht plättbare, vollständig partite Graphen chemische Systeme nur als Molekülreaktionsgraphen abbilden, während nicht plättbare, nicht vollständig partite Graphen durchaus statische Molekülstrukturen beschreiben können, ebenso wie dies mit plättbaren Graphen möglich ist.

Anders ausgedrückt läßt sich sagen, daß vollständig partite Graphen bzw. vollständig partite Teilgraphen mit einem Geschlecht  $\chi(K) \geq 1$  die Struktur chemischer Reaktionen im Molekülreaktionsgraphen widerspiegeln, nicht jedoch statische Molekülstrukturen beschreiben.

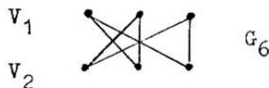
Anmerkungen:<sup>6)</sup>

- 1) In vollständigen Graphen  $K_p$  sind je zwei seiner  $p$  Ecken benachbart.

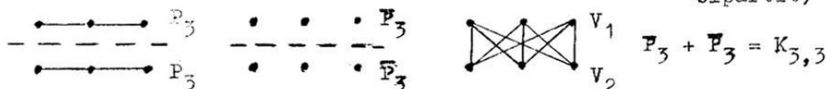


- 2) Ein paarer Graph  $G$  ist ein Graph, dessen Eckenmenge  $V$  in zwei Teilmengen  $V_1$  und  $V_2$  zerlegt werden kann, so daß jede Kante von  $G$   $V_1$  und  $V_2$  verbindet. ( bipartiter Graph)

In einem paaren Graphen enthält jeder seiner Kreise eine gerade Anzahl von Kanten.

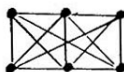
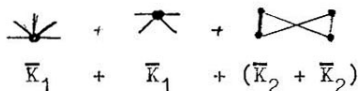


- 3) Wenn der Graph  $G$  jede Kante zwischen  $V_1$  und  $V_2$  enthält, dann heißt  $G$  ein vollständig paarer Graph  $K_{m,n}$  (vollst. bipartit)



4) Der vollständig n-partite Graph  $K(p_1, p_2, \dots, p_n)$  wird als mehrfache Verbindung der Komplemente

$\bar{K}_{p_1} + \bar{K}_{p_2} + \dots + \bar{K}_{p_n}$  definiert.



$K_{2,2,1,1}$   
 (vollst.  
 vier-partit)

- 1) H.R. Christens: Grundlagen der organischen Chemie  
Verlag Moritz Diesterweg - Salle  
Frankfurt/Main (1970)206
- 2) H.Weißbach : Strukturdenken in der organischen Chemie  
VEB Deutscher Verlag der Wissensch.  
Berlin (1971)
- 3) H. Hörz : Zum Verhältnis von Struktur und Symmetrie  
in Physik und Philosophie  
Wiss. Z. Humboldt-Univ. Berlin, Math.-  
Nat.R. 16(1967)865
- 4) E.-Ch. Haß : Graphentheoretische Kritik zu Auffas-  
sungen von der Struktur des Cyclopropyl-  
carbinylkations; Diplomarbeit an der  
Techn. Univ. Berlin (1974)
- 5) F. Harary : Graphentheorie  
R. Oldenbourg Verlag, München/Wien  
(1974) 18ff