

C H I R O G R A P H E N

H. P. Seipp - Physikl.-Chemisches Institut, Universität Zürich

Es soll die Definition einer allgemeineren Art von Graphen vorge schlagen werden, welche ausser der Konstitution von Molekülen auch deren Konfiguration zu beschreiben gestattet, und zwar ohne von irgend einer Metrik Gebrauch zu machen. Ausserdem wird es mittels dieser Graphen möglich sein, chemische Reaktionen durch Permu tationen zu beschreiben.

In einem Graphen (Schlingen und Mehrfachkanten zugelassen) lässt man den "Haftpunkten" der Kanten an den Ecken individuelle Bedeutung zukommen und geht aus von der Menge G aller dieser Haftpunkte. G enthält stets eine gerade Anzahl Elemente: $|G| = 2q$. Der Eckenmenge des Graphen entspricht eine Partition $E = \{E_i\}_1^n$ der Menge G . Die Ecken E_i sind Mengen, und der Eckengrad g_i ist definiert durch $g_i = |E_i|$. Es soll vorausgesetzt sein, dass $g_i \leq 4$ gelte. In analoger Weise entspricht der Kantenmenge des Graphen eine Partition $K = \{K_j\}_1^q$ von G mit $|K_j| = 2$ für alle j . Schliesslich sei eine Abbildung ω gegeben, die jeder Ecke vierten Grades ein Vorzeichen + oder - zuord net.

Das Quadrupel $\chi = (G, E, K, \omega)$ heisse Chirograph. Interpretiert man einen Chirographen räumlich, so dienen die Vorzeichen zur Festlegung der Konfiguration an den Ecken vierten Grades.

Die Partition K lässt sich schreiben als $K = (\bullet\bullet)(\bullet\bullet)\dots(\bullet\bullet)$, d.h. als Permutation der Menge G in Zykendarstellung. Durch Transforma tion von K mit einer beliebigen Permutation P der Menge G wird eine neue Permutation $K' = PKP^{-1}$ erzeugt (Chirographentransformation). Betrachtet man nur solche Permutationen P , welche E invariant lassen, so induziert P in jeder Menge $E_i \in E$ eine Permutation P_i . Für jede Ecke E_i mit $|E_i| = 4$ werde festgelegt, dass genau dann, wenn P_i ungerade ist, das Vorzeichen zu ändern ist. Als Automorphismen eines Chirographen lässt man Permutationen P zu, welche E als Partition und K als Permutation invariant lassen, wobei in E die erwähnten Vorzeichenänderungen vorzunehmen sind.

Fasst man die so definierten Chirographen als Modelle von Molekülen auf, so lassen sich chemische Reaktionen und die damit verknüpften Konfigurationsänderungen als Permutationen der Menge G formulieren. In gewissen Fällen besteht die Möglichkeit, einer Reaktion eine Parität zuzuordnen, nämlich die Parität einer minimalen Permutation P , welche die der Reaktion entsprechenden Chirographentransformation erzeugt. Mit diesem Konzept besagen die Woodward-Hoffmann-Regeln: Eine thermisch erlaubte Reaktion ist von gerader Parität.