

Plenary Lecture

STRUKTURELLE ASPEKTE DES AROMATIZITÄTSBEGRIFFES

P. J. Plath

Forschungsgruppe Angewandte Katalyse, Universität Bremen,
Gbd. NW II, Postfach 330 440, D - 2800 Bremen 33

EINLEITUNG

Der Aromatizitätsbegriff wurde in den letzten Jahren viel diskutiert, was seinen Grund hat in der Erweiterung der Kenntnisse über den Objektbereich auf den er sich bezieht. Die damit einhergehende Begriffserweiterung¹⁻⁵⁾ führte zu einer Problematisierung der logischen Grundlagen dieser Konzeption.⁶⁻⁸⁾ Dabei wurden auch Stimmen laut, die die Konzeption der Aromatizität auf der Basis unserer heutigen Kenntnisse als überholt ablehnten.⁹⁾

Andererseits wurden aber auch eine Reihe von Versuchen unternommen, den chemischen Begriff der Aromatizität neu zu fassen. Diese Versuche basieren im wesentlichen auf der Anwendung graphentheoretischer und topologischer Methoden¹⁰⁻¹⁶⁾ und gehen häufig von der Frage der Aromatizität kondensierter Ringsysteme aus. Wenngleich diese Ansätze prinzipiell neue Wege zum Verständnis der Aromatizität aufzeigen,^{11,17)} basieren sie doch weitgehend auf der ursprünglichen Begrifflichkeit der Aromatizität, sowohl bei der Behandlung der Annulene wie bei der Anwendung der Methode der "Moleküle im Molekül" für die kondensierten Aromaten.^{13,18)} Hier liegt ihr unbestreitbarer Vorteil aber auch der Mangel an begrifflicher Flexibilität begründet.

In dieser Arbeit soll nun versucht werden, strukturelle Aspekte des Aromatizitätskonzeptes herauszuschälen unter Verwendung begrifflicher Anleihen aus einer ihren strukturellen Aufbau betonenden Mathematik. Dabei geht es insbesondere darum, konzeptionell verschiedene Ansätze zur Fassung des Aromatizitätsbegriffes herauszuarbeiten, wobei kein Anspruch auf Vollständigkeit dieser Darstellung erhoben wird, weder hinsichtlich weiterer möglicher Konzeptionen noch hinsichtlich einer detaillierten mathematischen Ausformulierung der jeweiligen Ideen und auch nicht hinsichtlich der empirischen Falsifikation und Verifikation der hier vorgetragenen Versuche.

Motto:

"Es sei nachdrücklich darauf hingewiesen, daß ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Hückel- und Antihückel-Systemen besteht, ... Eine derartige topologische Unterscheidung ist offensichtlich tiefgreifender, als eine Unterscheidung, die auf der Betrachtung der Symmetrie oder der molekularen Geometrie beruht."

M.S. Dewar, Angew. Chem. 83, 22 (1971) 859

MOLEKÜLREAKTIONSGRAPH

Wenn also die topologische Struktur des chemischen Systems der Reaktion seinen Charakter wesentlich bestimmt,¹⁹⁾ so liegt es nahe, die Strukturtheorie bis auf die ihr zugrundeliegende Graphentheorie zu abstrahieren, um chemische Aussagen mathematisch herleiten zu können.²⁰⁻²¹⁾ Die Korrelation der Strukturen von Edukt und Produkt einer Reaktion hat nun so zu erfolgen, daß die Struktur des Überganges sowohl die Edukt- wie die Produktstrukturen als Teilstrukturen enthalten muß. Auf dieser Basis läßt sich ein minimaler Graph konstruieren,²²⁾ der Molekülreaktionsgraph M, der alle während der gesamten Reaktion auftretenden "relevanten Relationen" enthält. Das sind gerade die Relationen, die als Bindungen in den Edukten oder Produkten nachweisbar sind.

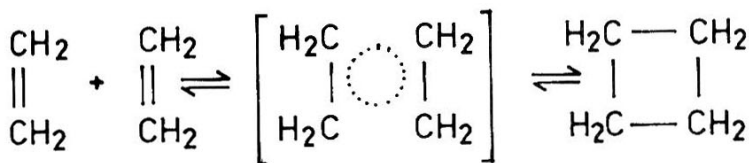
Graphentheoretisch wird er als Überlagerung der Graphen der Edukte und Produkte gebildet:

$$M = (V_n , E_E \cup_e E_P) \quad \text{"Überlagerung"}$$

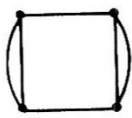
mit

$$G_E = (V_n , E_E) \quad \text{und} \quad G_P = (V_n , E_P)$$

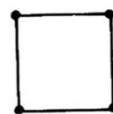
Wendet man nun diese Konstruktionsvorschrift auf die beiden Kekulé - Strukturformeln des Benzols oder des Cyclobutadiens an, so erhält man Graphen M, die eine auffallende Ähnlichkeit mit den Darstellungen Thieles besitzen.



G_E



$M = G_E \cup_e G_P$

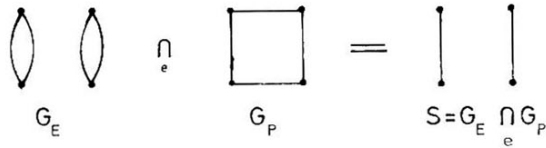


G_P

Die Bildung des Molekülreaktionsgraphen, die der logischen Operation des "sowohl als auch" (einschließendes "oder") entspricht, erfaßt das Reaktionsgeschehen, den Widerspruch zwischen Edukt und Produkt in einem Bild, ist demzufolge aber auch unbestimmt.

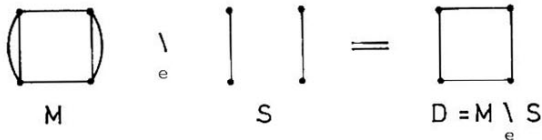
Fragt man nun nach dem Graphen, der nur Kanten enthält, die im Produkt-"und" Eduktgraphen enthalten sind, so erhält man entsprechend der zugrundeliegenden logischen Operation "und" den Graphen S, der als Graph der statischen Relationen bezeichnet wird.

$$S = (V_n , E_E \cap_e E_P) \quad \text{"Durchschnitt"}$$



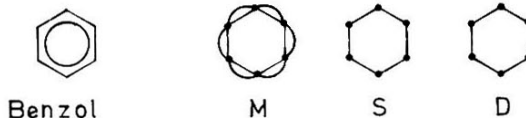
Die Differenz beider Graphen ergibt den dynamischen Graphen D , der alle sich während der Reaktion verändernden Bindungen erfaßt. Das sind die Kanten, die "entweder nur in E oder nur in P" auftreten.

$$D = (V_n, E_M \setminus E_S) \quad \text{"Differenz"}$$

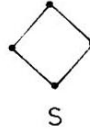
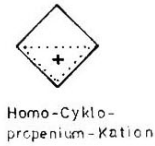


Auf der Grundlage dieser logischen Analyse der Graphen von Edukt und Produkt erhält man eine Zerlegung des Molekülreaktionsgraphen M , die man zur Klassifizierung sowohl der Aromatizität wie der pericyclischen Reaktionen verwenden kann.

- Sind statischer Graph S_n und dynamischer Graph D_n isomorphe Kreise $S_n = D_n = C_n$, so ist das zugehörige molekulare System bzw. Teilsystem der aromatischen Verbindungsklasse angehörig.

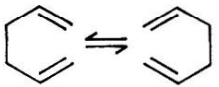


- Sind beide Graphen $S = C_m$ und $D = C_n$ mit $m > n$, zueinander homöomorph, so sind die zugehörigen Verbindungen homoaromatisch.



- Ist der dynamische Graph D ein Kreis $D = C_n$ und der statische Graph G ein Weg $S = P_n$ oder eine Vereinigung von Wegen $P_n = (P_k \cup P_l)$ mit $k + l = n$, so handelt es sich um eine pericyclische Reaktion. Der Abbildung sind weitere Klassifizierungen zu entnehmen.

Klassifikation pericyclischer Reaktionen

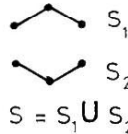


Cope - Umlagerung

- sigmatrop -

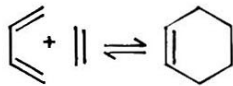


D



$$S = S_1 \cup S_2$$

$$|V_{S_i}| = u$$

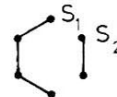


Diels - Alder - Reaktion

- cycloadditiv -

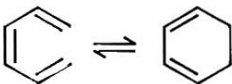


D



$$S = S_1 \cup S_2$$

$$|V_{S_i}| = g$$



Hexatrien - Cyclisierung

- electrocyclisch -



D



aufspannender
Weg

Die auf quantenmechanischen Vorstellungen beruhende σ/π -Separation wird hier in einer Trennung von statischem und dynamischem Graphen aufgehoben.

Entscheidend für dieses Verfahren ist es, daß alle Bindungen als zweielementige Teilmengen (Kanten) der Menge der einelementigen Teilmengen (Knoten) betrachtet werden. Die einzelnen Kanten werden jedoch nicht weiter untergliedert. Doppelkanten sind prinzipiell ununterscheidbar, wengleich sie abzählbar sind.²²⁾ Die Kanten sind jedoch ungerichtet, so daß eine weitergehendere begriffliche Unterscheidung der Aromatizitätsklassen hierdurch noch nicht möglich ist.

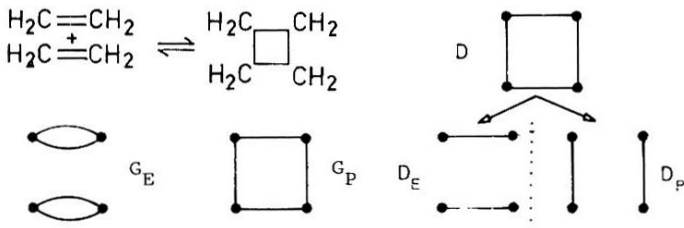
λ - MODELL²³⁾

Man kann nun den Kreis C_n des dynamischen Graphen $D = C_n$ in die Graphen $D_E = D(E)$ und $D_P = D(P)$, die dynamischen Graphen der Edukte und Produkte

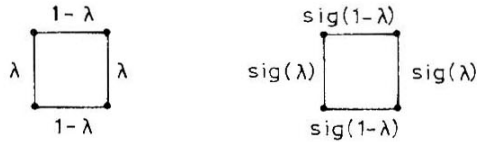
$$D_E = (V_n , E_E \setminus E_S) ; D_P = (V_n , E_P \setminus E_S)$$

zerlegen, als deren Überlagerung er sich erweist.

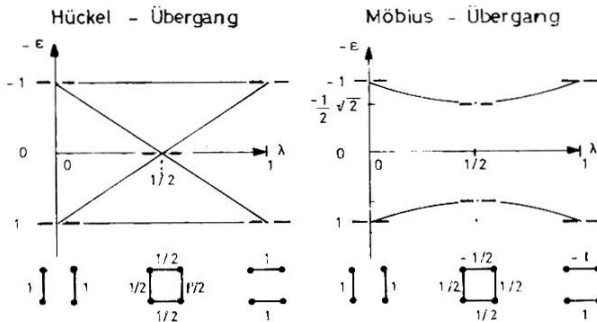
$$D = (V_n , E_{D(E)} \cup E_{D(P)})$$



Es muß nun eine Überführung der Graphen D_E und D_P ineinander möglich sein, ohne daß sich die Kantensumme (= Summe der Gewichte aller Kanten = $\sum_i g_i$) dabei ändert. Es resultiert bei diesem Verfahren ein gewichteter Graph als Bild der Struktur des Überganges, in dem ein linearer Variationsparameter λ den Übergang von D_E nach D_P und umgekehrt bewirkt.



Stellt man nun das Eigenwertspektrum dieses Graphen als Funktion des Variationsparameters λ dar: $\epsilon_i = \epsilon_i(\lambda)$, so erhält man grundsätzlich zwei Typen von Korrelationsdiagrammen: in einem Fall kreuzen sich zwei Eigenwert-Funktionen $\epsilon_i(\lambda)$ und $\epsilon_j(\lambda)$ auf der Nulllinie, in dem anderen Fall ist das Diagramm kreuzungsfrei.



Durch Multiplikation der Kanten mit der Vorzeichenfunktion "signum" kann man sowohl Hückel- als auch Möbiusübergänge auf diese Weise simulieren. Die nachstehende Tabelle zeigt die dabei prinzipiell auftretenden Möglichkeiten. Ihr Aussagewert entspricht völlig den Kreuzungsregeln von Dewar-Zimmermann.¹⁾

SELEKTIONSREGELN PERICYCLISCHER REAKTIONEN
für neutrale molekulare Systeme

	4m Zentren	(4m+2) Zentren	
Hückel	Kreuzung	keine Kreuzung	graphentheoretisches Modell
Möbius	keine Kreuzung	Kreuzung	
Hückel	antiaromatisch	aromatisch	Dewar - Aromatizitätsregeln
anti-Hückel	aromatisch	antiaromatisch	
disrotatorisch	symmetrie-verb. (photochemisch)	symmetrie-erl. (thermisch)	Woodward-Hoffmann-Regeln ²⁴⁾
konrotatorisch	symmetrie-erl. (thermisch)	symmetrie-verb. (photochemisch)	

Pericyclische Reaktionen, deren Korrelationsdiagramm eine Kreuzung von Eigenwertfunktionen $\epsilon_i = \epsilon_i(\lambda)$ auf der Nulllinie enthält, werden als antiaromatisch bezeichnet, während kreuzungsfreie Korrelationsdiagramme aromatische Übergänge beschreiben, wobei es sich jeweils um ein Möbius- oder Hückelsystem handeln kann.

Diese Aussagen über die Struktur des Überganges bei pericyclischen Reaktionen lassen sich mit den bekannten Aussagen über den thermischen oder photochemischen Verlauf von Reaktionen problemlos korrelieren.^{1,23)} Es sei betont, daß weder die Konzeption des Molekülreaktionsgraphen noch die Methode des λ -Modells auf die geometrische Struktur des molekularen Systems und die Orbitalvorstellungen Bezug nehmen. Sie beschreiben auch keinen Mechanismus der Reaktion, sondern verknüpfen nur Edukt- und Produktstrukturen miteinander und ordnen der Verknüpfung selbst eine bestimmte Struktur zu, die auch in der Sprache der Molekülstrukturen ausgedrückt werden kann. Somit wird auf diese Weise ein chemischer Prozeß - ein Chemismus beschrieben²⁰⁾, ohne daß zeitliche Zuordnungen zu bestimmten Strukturen erfolgen.

In diesem Sinn ist es auch gerechtfertigt, die Aromatizität als einen chemischen Prozeß, als Chemismus zu begreifen, dem keinerlei zeitliche Strukturabfolge zugeordnet werden kann. Möglicherweise liegt hierin die Schwierigkeit begründet, den Aromatizitätsbegriff physikalisch zu interpretieren.

MASS DER AROMATIZITÄT

Für aromatische Moleküle entspricht wie bereits erwähnt, die Untergliederung des Molekülreaktionsgraphen der σ/π -Separation der Elektronenfunktionen. Ebenso entspricht die Gewichtung der Kanten der Integralbewertung der Bindungen in der Hückeltheorie. Es liegt deshalb nahe, für quantitative Aussagen über den Charakter der jeweiligen chemischen Reaktion sich auf den dynamischen Graphen zu beziehen. Das Eigenwertspektrum dieses Graphen sollte ein quantitatives Bild von der Struktur des Überganges entwerfen.

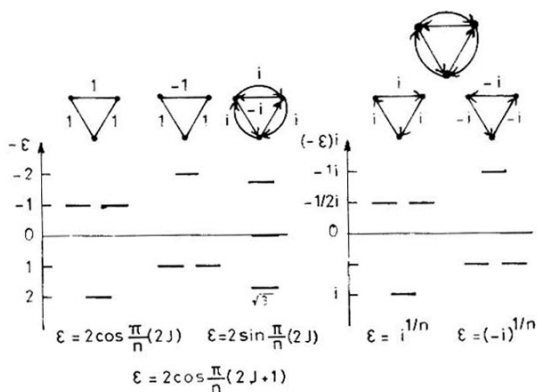
Die Versuche, den physikalischen Inhalt des Aromatizitätsbegriffes darzustellen, basieren denn auch weitgehend auf der Interpretation der Eigenwerte der Hückelmatrix als Energieeigenwerte des molekularen Systems und der "Besetzung" dieser durch die Eigenwerte charakterisierten Zustände mit Elektronen.

In der Graphentheorie kennt man jedoch keinen Energiebegriff und auch keine Elektronen. Verfährt man dennoch in bloßer Analogie gemäß der Hückeltheorie, wobei man die Aussagen des Pauli-Prinzips und die Hund'sche Regel beachten mag, so ist dies, auch wenn es manchmal offensichtlich zum richtigen Ergebnis führt, willkürlich!

Man kennt aber den Begriff der gerichteten Kante (geordnete zweielementige Menge) in der Graphentheorie. Man kann nun jede ungerichtete Kante als symmetrische Relation $(a,b) = (b,a)$ begreifen. Indem also jede ungerichtete Kante in ein zyklisches Zweieck zerlegt wird, zerfällt das Spektrum des ungerichteten Graphen, den man sich aus der Kopplung zweier gerichteter Graphen entstanden denken kann, in zwei Teilspektren. Dem entspricht eine Aufspaltung der Eigenwerte.

Jeder Eigenwert eines derartigen Teilspektrums trägt entweder das Gewicht eins oder Null: $g_i \in \{0,1\}$, je nachdem, ob die zugehörige Relation realisiert wird oder nicht. Ein Eigenwert eines Graphen mit ungerichteten Kanten kann demzufolge maximal das Gewicht $g_i = 2$ tragen.

Nun stellen sowohl die Zahl der Atome bzw. der Atomgruppen



wie die Zahl der Elektronen als Invarianten charakteristische Größen eines chemischen Systems dar.

Graphentheoretisch bedeutet dies, daß die Zahl der Knoten wie die Zahl der Kanten im Edukt- und Produktgraph gleich sein müssen. Identifiziert man nun ein Elektron mit einer gerichteten Kante (a,b), so stellt eine ungerichtete Kante eine "Elektronenpaarbindung" dar. Das Elektron "realisiert" gewissermaßen die Kante und verleiht dem zugehörigen Eigenwert ein von Null verschiedenes Gewicht, macht ihn mit anderen Worten wirklich.

Unter der Annahme, daß die Kanten des statischen Graphen als ungerichtete Kanten stets durch zwei Elektronen realisiert werden, entfallen die verbleibenden Elektronen auf die Kanten des dynamischen Graphen D und gewichten dessen Eigenwerte.

Sucht man nun unter allen möglichen Eigenwertsummen des dynamischen Graphen die maximale Summe der Eigenwerte heraus (Anm.: es genügt, einen Extremalwert zu fordern), so hat man eine das System charakterisierende Größe, die sich zum Vergleich verschiedener chemischer Systeme eignet, insbesondere aber auch zur Herleitung eines Aromatizitätsmaßes.

Hierzu ist es erforderlich, den Begriff der Aromatizität über sein Maß so zu bestimmen, daß er auch seine Negativität, die Antiaromatizität in sich trägt.²⁵⁾

Ausgehend vom Eigenwertspektrum des ungerichteten dynamischen Graphen D und dessen Gewichtung, stellt sich für das Maß vor allem die Frage nach dem Quantum, der Einheit des zugrundeliegenden Prozesses. Diese Einheit selbst muß in ihrer Struktur erfaßt werden, will man sich auf sie im Maß beziehen. Da diese Einheitsstruktur als Referenzstruktur für verschiedene Strukturen bzw. Verbindungen gelten sollte, muß an sie die Bedingung gestellt werden, daß all diese Strukturen aus ihr ableitbar sind. Für eine beliebige Graphenstruktur mit n Zentren (Knoten) ist der vollständige Graph K_n ein solches die Bedingung erfüllendes Referenzsystem mit charakteristischer Eigenwertsumme. Aber auch jeder faktorisierte Graph, der aus einer Vereinigung vollständiger Graphen besteht

$$G = K_{i_1} \cup K_{i_2} \cup K_{i_3} \cup \dots \cup K_{i_k}$$

mit $1 \leq i_k \leq i_{k-1} \leq i_{k-2} \leq \dots \leq i_1 \leq n$

und der Bedingung genügt:

$$2(i_1 + i_2 + \dots + i_k - k) \geq n$$

erfüllt, wenn auch nur hinsichtlich seines Eigenwertspektrums, die gleiche Forderung bezüglich einer charakteristischen Eigenwertsumme, die an ein Referenzsystem gestellt wird.



Referenzstrukturen



i_1	i_2	i_3	i_4	i_5	i_6	k
6						1
5	1					2
4	2					2
4	1	1				3
3	3					2
3	2	1				3
(3	1	1	1)			4
2	2	2				3
(2	2	1	1)			4
(2	1	1	1	1)		5
(1	1	1	1	1	1)	6

Beispiel für n = 6

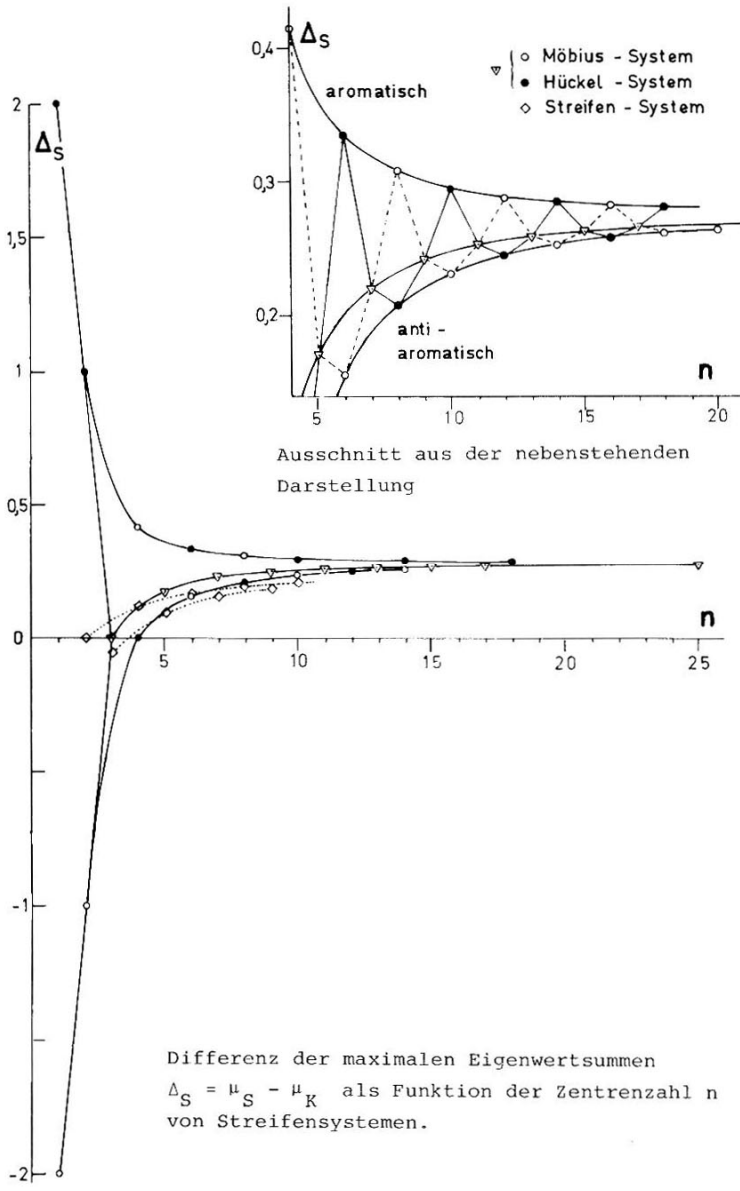
All diese Graphen weisen unabhängig von ihrer Zentrenzahl n (Knotenzahl) die gleiche maximale Eigenwertsumme $\mu = 1$ auf, wenn $e = n$ Gewichte zur Verfügung stehen. (e ist die Zahl der Elektronen). Alle anderen zusammenhängenden Graphen mit n Knoten und $e = n$ Gewichten haben in Abhängigkeit von Struktur und Knotenzahl im allgemeinen eine von $\mu = 1$ verschiedene maximale Eigenwertsumme.

Die Verwendung eines Systems isolierter Doppelbindungen als Referenzstruktur basiert aus graphentheoretischer Sicht auf der Zugrundelegung vollständiger Faktoren, die nur aus Kanten (1-Simplexes S^1) bestehen.

Auf der Basis einer nicht linearen Variation der Kantengewichtung gemäß dem "R-Modell" ²⁶⁾ läßt sich argumentieren, daß nur die Graphen als Referenzstrukturen verwendet werden dürfen, die bezüglich der Variation von R ohne Änderung der maximalen Eigenwertsumme über den gesamten Bereich $0 \leq R < \infty$ in den nur aus einem Faktor bestehenden vollständigen Graphen K_n überführbar sind. Das trifft aber, von zufälligen Ausnahmen abgesehen, nur für den vollständigen Graphen K_n selbst zu.

Variiert man jedoch die Zahl e , indem man sie von n verschieden macht, dann ist die Invarianz der maximalen Eigenwertsumme bei Variation von R nicht in allen Fällen mehr gegeben. Auf diesem Wege läßt sich zeigen, daß der vollständige Graph K_n ein ausgezeichnetes Bezugssystem darstellt.

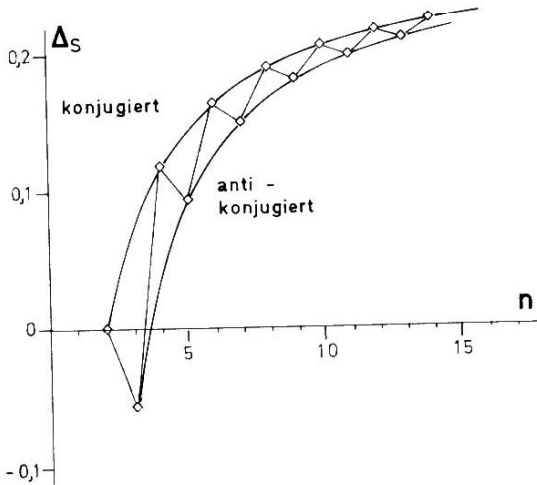
Diese Bezugnahme auf den vollständigen Graphen, dessen maximale Eigenwertsumme für $e = n$ nicht von der Zentrenzahl abhängt, ermöglicht es, für Strukturen mit gleichen Werten n und e die Differenz der maximalen Eigenwertsummen als Funktion der Zahl der Knoten des Graphen darzustellen. Diese Funktion besteht in der reellen Zahlenebene nur aus diskreten Punkten, wobei es sich erweist, daß die aromatischen Systeme die Einhüllende der maximalen Differenzen, die antiaromatischen Systeme die Einhüllende der minimalen Differenzen darstellen. Auf diesen "Einhüllenden" liegen Hückel- und Möbiussysteme alternierend nebeneinander für alle geradzahligigen Werte von n . Für ungeradzahligige Werte von n fallen die maximalen Eigenwertsummen sowohl der Hückel- wie der Möbiussysteme zusammen. Sie liegen ebenfalls auf einer nur aus



diskreten reellen Werten bestehenden Kurve.

Die zugrundegelegte kreisförmige Struktur der Graphen läßt sich auch auf Ein- und Zweiecke übertragen.

Die topologische Einbettung der offenkettigen linearen Systeme kann stets auf Ebenen erfolgen, die in Analogie zu den Bändern der Hückel- und Möbiussysteme als "Streifen" dargestellt werden können. Die Eigenwertsummen dieser linear konjugierten Kohlenwasserstoffe, der "Streifensysteme", weisen nun ebenfalls eine Alternanz in Abhängigkeit von n auf, die zu einer Klassifizierung dieser Systeme verwendet werden kann. Danach sollten alle geradzahligen Streifensysteme "stabiler" sein, als die jeweils benachbarten ungeradzahligen Systeme. Konsequenterweise sollte man von einem konjugierten und einem antikongjugierten System der linearen Konjugationsklasse der Streifensysteme sprechen.²⁷⁾



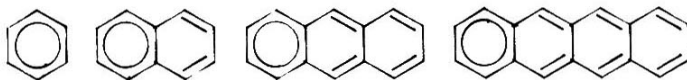
Differenz der maximalen Eigenwertsummen
 $\Delta_S = \mu_S - \mu_K$ als Funktion der Zentren-
zahl n von Streifensystemen $S = P_n$ (Wege).

ZUR TOPOLOGIE POLYCYCLISCHER AROMATEN

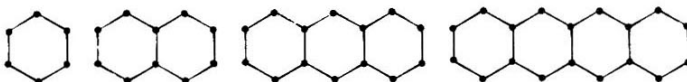
Schon sehr früh erkannte man, daß auch über polycyclischen Ring-systemen eine Konjugation der atomaren n -Elektronenzustände er-richtet werden kann, die diesen Systemen einen aromatischen Cha-rakter verleihen. Gerade in letzter Zeit gibt es verstärkt er-folgreiche Bemühungen, diese Systeme auf verschiedenste Weise graphentheoretisch zu beschreiben.^{10,17,18)} Im Hinblick auf den hier verfolgten Ansatz sind jedoch vor allen Dingen die Arbei-ten von Interesse, die die dynamischen Aspekte dieser Verbin-dungsklasse besonders betonen.^{13,17,18)}

Bekanntermaßen lassen sich mehrere Kekulé-Formeln für diese Ver-bindungen angeben, so daß es nahe lag, auf der Zahl der mögli-chen Kekulé-Strukturen ein Maß für die Aromatizität dieser kon-jugierten Systeme zu entwickeln.^{8,12,13,17)} Auf der Basis der mög-lichen Kekulé-Formeln lassen sich andererseits auch dynamische Graphen herleiten, die stets mehrere Kreise enthalten. Dabei haben zwei benachbarte Kreise mindestens zwei Knoten gemeinsam; sie sind also über eine gemeinsame Kante miteinander verbunden. Es stellt sich hier die Frage, ob es eine Möglichkeit gibt, die Vielzahl der möglichen Kombinationen von Kreisen gleicher oder verschiedener Größe (Knotenzahl) klassifizieren zu können. Einen derartigen Versuch unternimmt Randić^{13,36,37)} auf der Basis der $(4n + 2)$ - bzw. der $4n$ -Regel.

Es soll hier jedoch ein anderer Weg beschrritten werden. Betracht-et man die dynamischen Graphen der Reihe der Verbindungen:



Strukturformeln

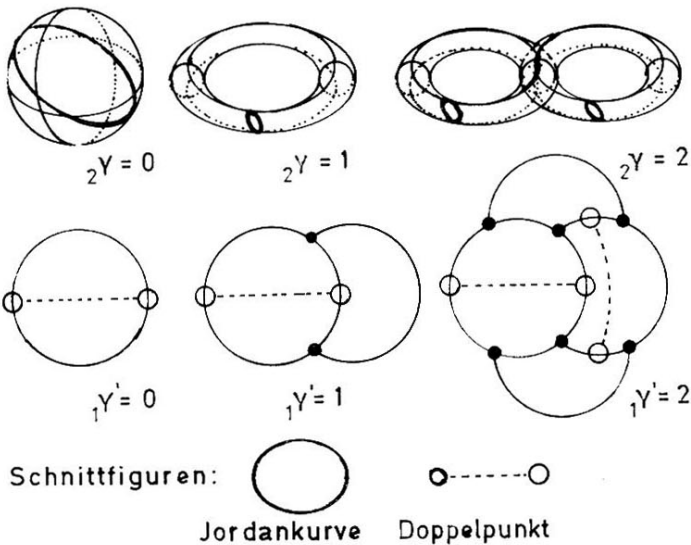


Dynamische Graphen

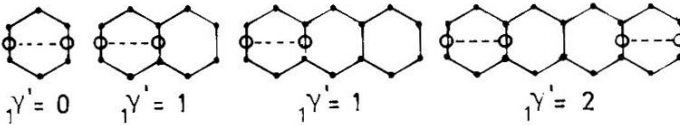
so sind diese durch die gemeinsame Eigenschaft der kreisförmigen Plättbarkeit ²⁹⁾ in dem Sinn ausgezeichnet, daß alle Knoten auf dem Rand des äußeren bzw. inneren Gebietes liegen. Es ist dies der Hamiltonkreis des Graphen. Dies legt es nahe, diese Folge der Verbindungen als monoton in ihren Eigenschaften zu bezeichnen. Jedoch ist der dynamische Graph (und der dazugehörige isomorphe statische Graph) einer jeden dieser Verbindungen kein Kreis.

Überträgt man nun den Begriff der Plättbarkeit eines Graphen, also seine Einbettbarkeit in zweidimensionale Flächen auf eindimensionale Flächen, so unterscheiden sich diese Graphen wesentlich voneinander durch das Geschlecht des eindimensionalen Komplexes, auf dem sie einbettbar sind.

Während das Geschlecht ${}_2\gamma$ einer geschlossen-zweidimensionalen Fläche durch die maximale Zahl von geschlossenen, sich nicht schneidenden eindimensionalen Flächen (Jordankurven) bestimmt ist, die den Zusammenhang der Fläche nicht aufheben, sei das Geschlecht eines Kreise enthaltenen simplizialen Komplexes der



Dimension eins entsprechend durch die maximale Zahl nulldimensional geschlossener Flächen (Doppelpunkte) gegeben, die den Zusammenhang des Komplexes bei Einbettung in diesen nicht aufheben. Diese Definition des Geschlechtes ${}_1\gamma'$ stimmt nicht mit der bekannten Definition des Geschlechtes ${}_2\gamma$ eines Graphen überein. So ist der dynamische Graph des Benzols auf einer eindimensionalen Fläche des Geschlechtes ${}_1\gamma' = 0$ einbettbar, Naphthalin und Anthracen auf eindimensionalen Komplexen mit ${}_1\gamma' = 1$, und für Tetracen benötigt man gar einen eindimensionalen Komplex des Geschlechtes ${}_1\gamma' = 2$.



Nun vermutet man, daß es in der Kohlenstoffchemie keine nicht-plättbaren statischen Graphen gibt. Die statischen Graphen sollten also stets auf zweidimensionalen Flächen des Geschlechtes ${}_2\gamma = 0$ einbettbar sein; oder anders ausgedrückt, nicht-plättbare Graphen chemischer Verbindungen entsprechen stets dynamischen Relationen im Molekül (z.B. Bindungsfluktuation, Valenztautomerie, ... 30,31).

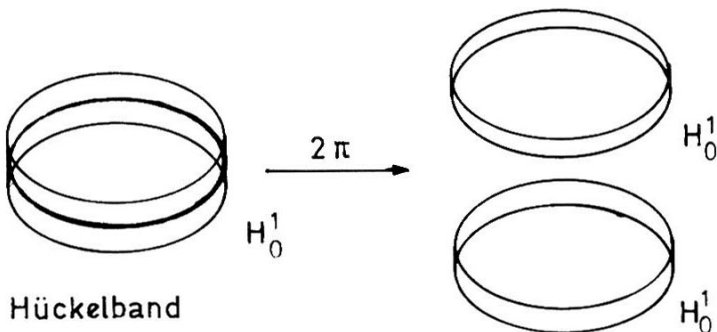
Man könnte in Analogie hierzu vermuten, daß nur auf eindimensionalen Komplexen des Geschlechtes ${}_1\gamma' > 0$ einbettbare Graphen zweidimensionaler molekularer Netzwerke Bilder einer ähnlichen Dynamik im Molekül darstellen. Eine derartige Vermutung würde gestützt durch das chemische Verhalten polycyclischer Aromaten und der darauf aufbauenden Annahme der "Wanderung" benzoider Formationen ³²⁾ (Graphen mit ${}_1\gamma' = 0$) und der Konzeption der lokalen Aromatizität in diesen Verbindungen. ^{12,18)}

Eine Klassifizierung polycyclischer Aromaten sollte auf dieser topologischen Unterscheidbarkeit beruhen.

ALGEBRAISCH - TOPOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN MONOCYCLISCHER AROMATEN

Bereits zur graphentheoretischen Klassifikation der polycyclischen Aromaten wurde der Bereich der "abstrakten Graphen" verlassen und die Graphen als topologische Streckenkomplexe begriffen. Wird ein solcher Komplex auf einer beliebigen Mannigfaltigkeit der Dimension zwei gezeichnet, so kann man ihn an Hand der von ihm auf dieser Fläche erzeugten Schnittfiguren klassifizieren.

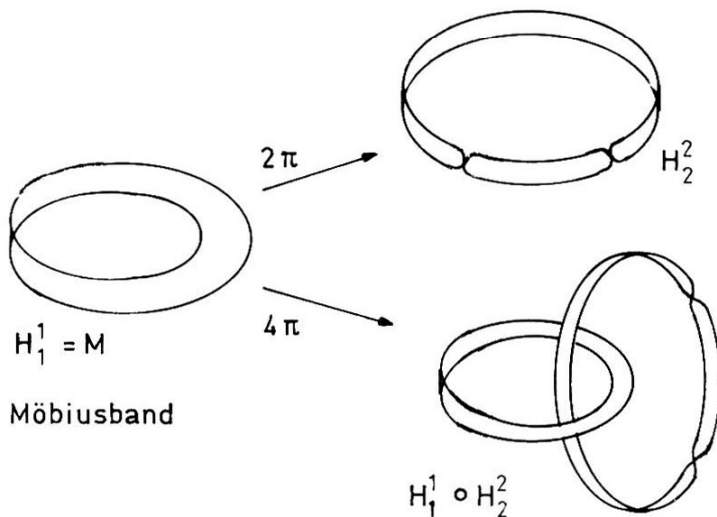
Bekanntermaßen zerteilt ein Kreis C_n eine Ebene in ein inneres und ein äußeres Gebiet. Verwendet man als Fläche, auf die der Kreis eingebettet werden soll jedoch nicht die Ebene, sondern eine zweifach berandete Kugel, ein Hückelband also, so zerfällt dieses bei der globalen Einbettung des Kreises in zwei Hückelbänder. Ein Möbiusband jedoch zerfällt je nach Art des Schnittes in ein zweifach verdrilltes Hückelband oder in zwei miteinander verkettete Bänder: ein zweifach verdrilltes Hückelband und ein Möbiusband, das auch als einfach verdrilltes Hückelband aufzufassen ist. Da es auf dem Möbiusband zwei Schnittklassen gibt, liegt die Vermutung nahe, daß man diese Eigenschaften zu einer topologischen Klassifikation der Aromatizität verwenden kann.³³⁾



³³⁾ Anm. Das einfache Hückelband würde eine solche Klassifikation auf der Basis ungerichteter Graphen mit Kanten gleichen Gewichts nicht ermöglichen.

In der Ausdrucksweise der Hückel-Regel wird ein kreisförmig konjugiertes π -Elektronensystem mit $4n + 2$ bzw. mit $4n$ " π -Elektronen" als aromatisch bzw. antiaromatisch bezeichnet.

In der graphentheoretischen Konzeption des Molekülreaktionsgraphen heißt das, daß der auf dem Hückelband eingebettete dynamische Graph C_1 mit der Kreislänge $l = 4n + 2$ bzw. $l = 4n$ aromatische bzw. antiaromatische Systeme beschreiben sollte. Ordnet man nun jeder positiv bewerteten Kante eine gleichsinnige Drehung um 180° auf dem Rand des Möbiusbandes zu, so führen Kreise der Länge $l = 4n + 2$ einen Randpunkt nicht identisch in sich zurück. Dies ist nur bei einer Einbettung des Graphen in der Mitte zwischen den beiden lokalen Rändern des Möbiusbandes möglich.



^{+) Anm.:} Entspricht die identische Einbettung eines Graphen auf dem Rand des Möbiusbandes einer Drehung um 4π (4π -Schnitt), so ist die mit dem Halbschnitt zu identifizierende "identische Einbettung" einer Drehung um 2π (2π -Schnitt) zu vergleichen.

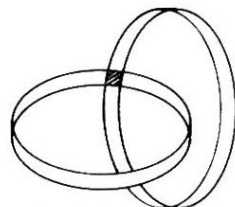
Dieser 2π -Schnitt zerteilt das Band zwar nicht, verändert aber seinen Charakter, indem er das Möbiusband in ein zweifach verdrilltes Hückelband überführt.

Ein Graph, der diese Eigenschaft bezüglich eines Möbiusbandes besitzt, sei antiaromatisch genannt.

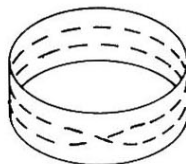
Ein Graph der Länge $l = 4n$ läßt sich in seiner vollen Länge auf dem Rand eines Möbiusbandes einbetten. Diese Randeinbettung (4π -Schnitt) bringt ein Bändersystem hervor, das eine ungerade Zahl von Verdrillungen $v = u = 3$ aufweist; auch das ursprüngliche Möbiusband hat eine ungerade Zahl von Verdrillungen $v = 1$. Der Charakter der Bänder bleibt also erhalten, so daß der Graph als aromatisch bezüglich des Möbiusbandes zu bezeichnen wäre.

Diese Klassifikation monozyklischer Ringsysteme über das Möbiusband beruht auf der Einbettung von Graphen, die nur mit positiven Kanten bewertet sind. Die Klasse der Hückelsysteme läßt sich auf diese Weise nicht darstellen. Hierzu scheint es erforderlich zu sein, auf das Hückelband selbst zurückzugreifen. Allerdings kennt man auf diesem Band nur eine Einbettung von Kreisen der Länge 2π , die bereits mit dem Verhalten aromatischer Systeme in Verbindung gebracht wurde. Eine 4π -Einbettung, die durch antiaromatische Hückelsysteme nahegelegt wird, führt unter Zugrundelegung eines einzigen, in sich geschlossenen Kurvenzuges (Jordankurve) zu einer Kreuzung derselben. Ein Ausweg aus diesem Dilemma bestünde darin, eine aus zwei miteinander verhefteten Hückelbändern bestehende zweiseitige Bandverbindung zu konstruieren mit zwei Rändern der Länge 4π ,³³⁾ oder aber darin zu akzeptieren, daß der 4π -Schnitt als aus zwei "zusammenhanglosen" Jordankurven bestehend, je mit der Länge 2π , ausgeführt werden kann.

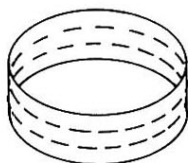
Bis auf die hier nicht näher diskutierte Bandverbindung sind beide auf dem einfachen Hückelband beruhende "Einbettungs"-Vorschläge in dieser Form unbefriedigend.



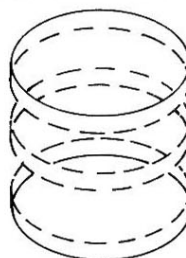
verheftete
Hückelbänder



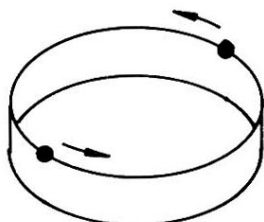
gekreuzte "Jordankurve"



zusammenhangloser
 4π - Schnitt

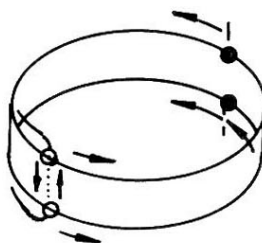


Läßt man jedoch für die Einbettung lokale Rand- bzw. Seitenwechsel als erlaubt zu, so würde eine gerade Zahl $g = 0$ einfacher Randwechsel bei Zugrundelegung der Identitätsforderung von 4π auf dem Hückelband eine Einbettung erlauben.



aromatisch
 2π - Identität

Hückel

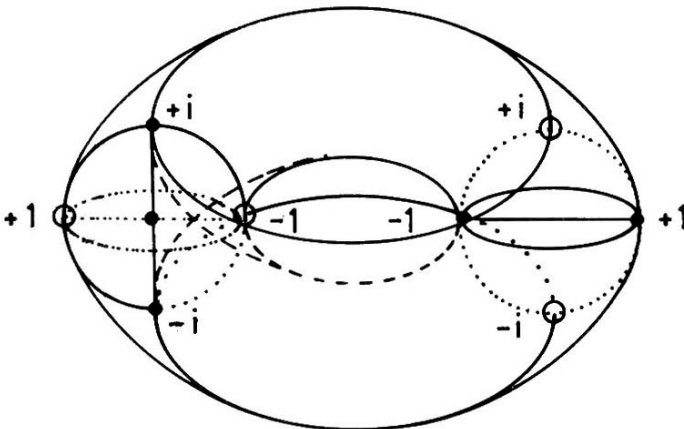


anti - aromatisch
 4π - Identität

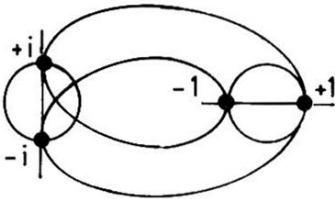
Jeder dieser lokalen Rand- bzw. Seitenwechsel bei diesem Vorgehen entspräche der negativen Bewertung einer Kante des kreisförmigen Graphen. Entsprechend weisen die Spektren solcher Graphen mit gerader Zahl negativ bewerteter Kanten die Gestalt des Hückelspektrums auf.

Wenngleich sich auf diese Art auch auf dem Hückelbandsystem eine Unterscheidung von aromatischen und antiaromatischen Systemen durchgeführt werden kann, muß das Kriterium hierfür, die Identitätsforderung nach 2π bzw. 4π , in diesem Zusammenhang willkürlich erscheinen. Erst wenn man das allgemeinere Möbiussystem zugrundelegt, läßt sich dieses Vorgehen begründen.³³⁾ Dies wird besonders deutlich, wenn man eine ungerade Zahl u von Rand- bzw. Seitenwechseln vornimmt, und eine Identität nach 2π fordert. Diese ist nur auf dem Möbiusband möglich. Entsprechend liefert ein kreisförmiger Graph mit ungerader Zahl u negativ bewerteter Kanten ein Möbiusspektrum.^{23,33,34)} Das zugehörige System ist, wie bereits erwähnt, auf dem Möbiusband antiaromatisch. Eine gerade Zahl negativer Kanten führt auf dem Möbiusband erwartungsgemäß zur 4π -Identität und entspricht damit einem aromatischen System.

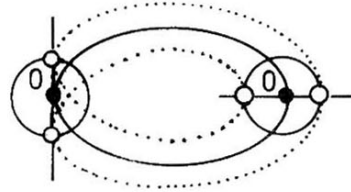
Man kann all diese Fälle zusammenfassend durch Schnitte auf dem Torus in einem komplexen Raum darstellen.



Die Kanten des dynamischen Graphen, die in den vorangegangenen Kapiteln imaginär bewertet wurden, stellen dann Drehungen um den Winkel π um die Hauptdrehachse des Torus dar. Dabei kann das Möbiusband (mit der Randlänge von 4π) als aromatischer Möbiusschnitt des Torus und der in der reellen Ebene verlaufende 2π -Schnitt des Möbiusbandes als antiaromatischer Möbiusschnitt aufgefaßt werden.

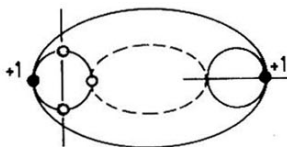


**aromatischer
Möbius - Schnitt**

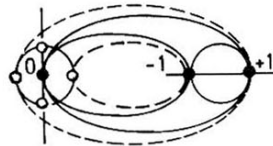


**anti - aromatischer
Möbius - Schnitt**

Die Hückelsysteme erhält man in diesem Raum durch einen Schnitt des Torus mit der reellen Ebene (aromatischer Hückelschnitt) und durch eine Projektion des Möbiusbandes (antiaromatischer Schnitt) in dieselbe Ebene hinein.



**aromatischer
Hückel - Schnitt**



**anti - aromatischer
Hückel - Schnitt**

SCHLUSSBEMERKUNGEN

I. UGI ¹⁹⁾ stellt seine Arbeit über die logischen Strukturen in der Chemie unter das Motto von H. WEYL

"Von einem mit ein paar scharfen Strichen entworfenen Bild der Wirklichkeit kann nicht erwartet werden, daß es der Vielfalt all ihrer Schattierungen adäquat sei. Gleichwohl muß gerade der Zeichner den Mut haben, die Linien kräftig zu ziehen."

Die Grundidee dieser Arbeit akzeptierend, wurde hier versucht, den Aromatizitätsbegriff der Chemie unter Verwendung von Grundstrukturen der Mathematik näher zu fassen. Wie auch bei früheren Versuchen ging ich dabei von der chemischen Strukturtheorie als adäquater Beschreibung chemischer Systeme aus, die besonders die diskreten Aspekte des molekularen Zusammenhangs betont. Dem Kontinuumsaspekt wurde versucht mit Hilfe der Methode der Einbettungen der topologischen Graphentheorie Rechnung zu tragen. Die Strukturierung der Menge der Atome des Moleküls durch Ordnungsrelationen - Digraphen - wurde der Kennzeichnung des "Prozesses der Aromatizität" zugrundegelegt. Auf der Annahme eines solchen, das Quantum der Aromatizität bestimmenden Grundprozesses beruhen dann die Überlegungen zu einem Maß der Aromatizität. Die daraus folgende Wahl des Referenzsystems führte zu der Möglichkeit, Aromatizität und Antiaromatizität auch auf quantitativer Ebene über die "Einhüllenden" einer jeden Strukturklasse klar voneinander zu scheiden.

Ich hoffe, daß die hier aufgezeigte Vielfalt des Begriffsinhaltes der Aromatizität auch zur Beschreibung komplexerer aromatischer Systeme geeignet sein könnte.

Der Aromatizitätsbegriff ist ein zentraler Begriff der Chemie. Die Erarbeitung eines umfassenden Verständnisses seines Begriffsinhaltes scheint mir für die Herausbildung einer chemischen Theorie der Chemie notwendig zu sein. Darin besteht die Bedeutung des Aromatizitätsbegriffes, der aktuell ist wie eh und je!

LITERATUR

- 1) M.J.S. Dewar; *Angew. Chem.*, 83, 22 (1971) 859-875
- 2) L.A. Paquette; *Angew. Chem.*, 90 (1978) 114-125
- 3) R.R. Schmidt; *Angew. Chem.*, 87, 17 (1975) 603-613
- 4) H. Dürr, R. Gleiter; *Angew. Chem.*, 90 (1978) 591-601
- 5) G. Maier; *Angew. Chem.*, 86, 14 (1974) 491-504
- 6) S. Hauptmann; *Z. Chem.*, 13 (1973) 361
- 7) G. Maier; *Chem. Zeit.*, 9, 5 (1975) 131-141
- 8) W.C. Herndon, M.L. Ellzey jr.; *JACS*, 96, 21 (1974) 6631-6642
- 9) J.F. Labarre, F. Crasnier; *Fortsch. Chem. Forsch.*, 24 (1971) 33-54
- 10) M. Randić; *JCS - Faraday Trans.*, II 72 (1976) 232-243
- 11) I. Gutman, M. Randić, N. Trinajstić; *Rev. Roum. Chim.* 22, 3 (1978) 383-395
- 12) M. Randić; *Tetrahedron*, 31 (1975) 1477-1481
- 13) M. Randić; *JACS* 99, 2 (1977) 444-450
- 14) O.E. Polansky, D.H. Rouvray; *Match* 2 (1976) 63
- 15) O.E. Polansky, D.H. Rouvray; *Match* 2 (1976) 91
- 16) O.E. Polansky, D.H. Rouvray; *Match* 3 (1977) 97-119
- 18) M. Randić; *Chem. Phys. Lett.*, 38, 1 (1976) 68
- 17) M. Randić; On the characterization of localized regions in benzoid systems - private Mitteilung
- 19) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P.G. Gillespie; *Angew. Chem.*, 82, 18 (1970) 741-771
- 20) P.J. Plath, E.C. Haß; *Croat. Chim. Acta*, 51, 3 (1978) 225
- 21) P.J. Plath; *Dijalectica*, 12, 2 (1977) 19-33
- 22) E.C. Haß, P.J. Plath; *Brem. Briefe Chem.* 1, 1 (1977) 6-42
- 23) E.C. Haß, P.J. Plath; *Brem. Briefe Chem.* 2, 2 (1978) 3-33
- 24) R.B. Woodward, R. Hoffmann; *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim (1970) 45
- 25) G.W.F. Hegel; *Wissenschaft der Logik I.*, Suhrkamp-Verlag, Theorie Werkausgabe, Frankfurt/Main (1969) 390-391
- 26) M.W. Tausch, P.J. Plath; vgl. entspr. Beitrag in diesem Heft.
- 27) M.W. Tausch, P.J. Plath; *Brem. Briefe Chem.*, 2, 1 (1978) 30-35
- 28) C.F. Wilcox; *JACS*, 91, 10 (1969) 2732-2735
- 29) F. Harary; *Graphentheorie*, R. Oldenbourg Verlag, München (1974) 116
- 30) U. Döring, P.J. Plath; *Match* 1 (1975) 151-158
- 31) P.J. Plath; Vortrag - Inst. Strahlenchemie im MPI Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, Nov. 1974
- 32) R.A. Marcus; *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 2643
- 33) P.J. Plath; Vortrag - 8. Arbeitstagung über Probleme der Quantenchemie, 31.1.-5.2.1977, Heiligendamm- DDR
- 34) I. Gutman; *Z. Naturforschung*, 33a (1978) 214-216
- 35) H. Weyl; *Philosophie der Mathematik und Naturwissenschaft*. Oldenbourg, München 1966, S. 352
- 36) M. Randić; *Mol. Phys.*, 34, 3 (1977) 849-856
- 37) M. Randić; *Tetrahedron*, 33 (1977) 1905-1920