match no. 26 pp. 155-170 1991

Eine zweite graphentheoretische Bemerkung zur Resonanztheorie benzenoider Kohlenwasserstoffe

Peter John
Technische Hochschule Ilmenau
Institut für Mathematik
PSF 327, 0 - 6300 Ilmenau

(received: May 1991)

ABSTRACT
A simple sufficient condition in connection with CLAR's theory for benzenoid hydrocarbons which are resonant is proved.

1. EINFÜHRUNG

Die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften benzenoider Kohlenwasserstoffe wurden erstmals systematisch von E. CLAR [1,2,3] untersucht, wobei er das Modell der resonanten Sechsecke einführte.
Viele experimentelle Daten [3,4,5,6] und theoretische Abhandlungen [7,8,9,10,11] untermauern das CLARsche Modell. Von theoretischem Interesse sind z. B. die von H. HOSOYA und T. YAMAGUCHI [12] angegebenen generalisierten CLAR-Formeln (siehe auch [13]). Auch eine Reihe mathematischer Fragestellungen werden untersucht [14].

Mit der CLARschen Theorie verbindet sich insbesondere der in der Chemie bekannte und vielschichtige Begriff der "Aromatizität", dessen Inhalt und Wandel Gegenstand von [15,16] ist. Wird die "Aromatizität" eines BH-s auf die "Aromatizität" seiner Sechsecke bezogen, so findet man dafür (relative) Indizes [10,17,18,19] , die auch Aussagen über das reaktive Verhalten eines BH-s gestatten.

In dieser Arbeit, die eine Fortsetzung von [20] darstellt, soll ein weiteres grundlegendes, mit der CLARschen Theorie im Zusammenhang stehendes (zwischen "lokaler" und "globaler" Aromatizität vermittelndes) Theorem bewiesen werden.

2. DEFINITIONEN

Eine hexagonale Zelle (kurz: Zelle) ist ein endliches ebenes Gebiet, welches durch ein gleichseitiges Sechseck der Seitenlänge 1 berandet wird.

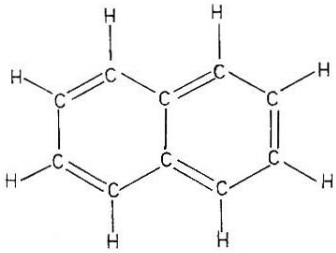
Ein hexagonales System (HS) ist ein endlicher, zweifach zusammenhängender ebener Graph, in dem jedes endliche Gebiet eine Zelle ist.

Ein Linearfaktor (1-factor, perfect matching) (PM) eines Graphen G ist eine Menge paarweise disjunkter Kanten von G, die alle Knotenpunkte überdecken.

Sei G ein Graph und M ein PM von G. Wie üblich denken wir uns die Kanten von G, die zu M gehören bzw. nicht gehören rot bzw. blau gefärbt (in den Abbildungen fett bzw. nicht fett gezeichnet).

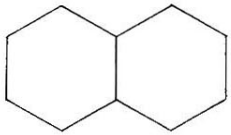
3. CHEMISCHER HINTERGRUND

Die Strukturformel eines benzenoiden Kohlenwasserstoffs (BK) besteht aus einem hexagonalen System H, welches durch die Kohlenstoffatome aufgespannt wird, und aus hängenden Kanten, so daß jedes Kohlenstoffatom, welches nur einer Zelle (oder mehr als einer Zelle) angehört, mit genau einem (oder mit keinem) Wasserstoffatom verbunden ist (Abb. 1.1); H werde als Skelett von BK bezeichnet. Nach dem KEKULÉ-Modell eines BK-s repräsentieren die Kanten von H Einfach- oder Doppelbindungen. Die Doppelbindungen bilden ein PM in H (Abb. 1.1).

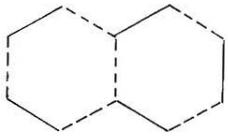


KEKULÉ – Struktur KS
von N

Naphthalen (N)



Skelett H von N



PM von H, der mit
KS korrespondiert

Abb. 1.1

4. THEOREME

Sei H = (V,E) ein HS mit der Knotenpunktmenge V = V(H) und der Kantenmenge E = E(H); die Kontur K = K(H) von H ist der Rand des unendlichen Gebietes von H (Abb. 1.2). Die Knotenpunkte von H denken wir uns weiß oder schwarz gefärbt, so daß adjazente Knotenpunkte unterschiedliche Farbe haben. Die Menge aller HSe sei $\underline{H}$ und die Menge aller HSe, die wenigstens ein PM haben, sei $\underline{H}^*$.

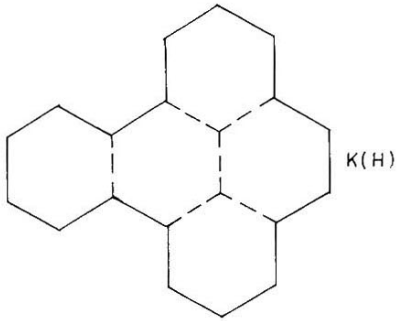


Abb12

Es seien $H \in \underline{H}^*$, C ein Kreis von H und H(C) dasjenige ganz in H enthaltene HS, dessen Kontur C ist.
Gibt es in H ein PM M derart, daß C bezüglich M einen (rot-blau) alternierenden Kreis bildet, so nennen wir H(C) einen <u>resonanten Bereich</u> von H.
Falls C die Kontur K oder der Rand einer Zelle Z von H ist, so bezeichnen wir H bzw. Z als <u>resonant</u>. Die Menge aller HSe, welche resonant sind, sei $\underline{H}_{\uparrow}$.

In [20] wurde gezeigt:

<u>Theorem 1:</u>
Wenn H resonant ist, so ist jede Zelle Z von H resonant. □
Hier soll die Umkehrung dieser Implikation bewiesen werden:

<u>Theorem 2:</u>
Wenn jede Zelle Z von H resonant ist, dann ist H resonant.
Beide Theoreme ergeben zusammengefaßt:

<u>Theorem 3:</u>
H ist genau dann resonant, wenn jede Zelle Z von H resonant ist.
Zum Beweis von Theorem 2 werden wir zeigen:

Theorem 2':

Wenn H nicht resonant ist, so gibt es wenigstens eine Zelle Z^0, die nicht resonant ist.

5. BEOBACHTUNGEN

Sei $H \in \underline{H}^* - \underline{H}_\gamma$; weiter seien v ein Knotenpunkt und M ein PM von H. Unter einer Färbung F = F(H;v,M) von H bezüglich v und M sei eine (schwarz-weiß) Knotenpunkt- und (rot-blau) Kantenfärbung im erklärten Sinn zu verstehen, wobei v die Farbe schwarz hat. Man beachte, daß F durch v und M eindeutig bestimmt ist.

Mit F verbinden wir eine Kantenorientierung $\varphi := \varphi$ (H;v,M): Jede rote Kante wird vom schwarzen zum weißen und jede blaue Kante vom weißen zum schwarzen Endknotenpunkt gerichtet (Abb. 1.3).

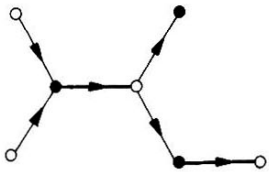
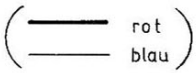


Abb 1.3



Der Graph H geht hierdurch in den orientierten Graphen $H^\varphi = (V,E^\varphi)$ über, wobei E^φ die Bogenmenge von H^φ ist; die Kontur K von H wird zur orientierten Kontur K^φ von H^φ.

Eine Quelle oder Senke ist ein weißer bzw. schwarzer Knotenpunkt, in dem keine Kante endet bzw. beginnt. Da M ein PM ist, hat H^φ weder Quellen noch Senken, während auf K^φ Quellen und Senken (bezüglich K^φ) zu finden sind (wegen $H \in \underline{H}^* - \underline{H}_\gamma$).

Ein Knotenpunkt von K^φ ist genau dann Konturquelle oder -senke, wenn er auf K^φ nur mit blauen Bögen inzidiert.

Von jeder Konturquelle q geht genau ein gerichteter Weg P^{φ} aus, der ganz auf der Kontur verläuft und dem positiven Umlaufsinn (der ungerichteten Kontur K) folgt; P^{φ} endet in einer Kontursenke s. Dadurch werden die Konturquellen und -senken zu Paaren $\{q,s\}$ zusammengefaßt, die wir nun, einem Umlauf in einer beliebigen Konturquelle beginnend und um K im positiven Sinne folgend, numerieren:
$\{q_1,s_1\}$, $\{q_2,s_2\},\ldots,\{q_\lambda,s_\lambda\}$ $(\lambda \geq 1)$. Insgesamt erhalten wir die alternierende Folge $q_1,s_1,q_2,s_2,\ldots,q_\lambda,s_\lambda,q_1$, die Kontur K^{φ} setzt sich aus den gerichteten Wegen $P_1^{\varphi} = P^{\varphi}[q_1,s_1]$, $P_2^{\varphi} = P^{\varphi}[q_2,s_2],\ldots,P_\lambda^{\varphi} = P^{\varphi}[q_\lambda,s_\lambda]$ und $\tilde{P}_1^{\varphi} = P^{\varphi}[q_2,s_1]$, $\tilde{P}_2^{\varphi} = P^{\varphi}[q_3,s_2],\ldots,\tilde{P}_\lambda^{\varphi} = P^{\varphi}[q_1,s_\lambda]$ zusammen (Abb. 2). Die Anzahl λ der Konturquellen hängt von F ab, sie werde mit $\lambda(F)$ bezeichnet.

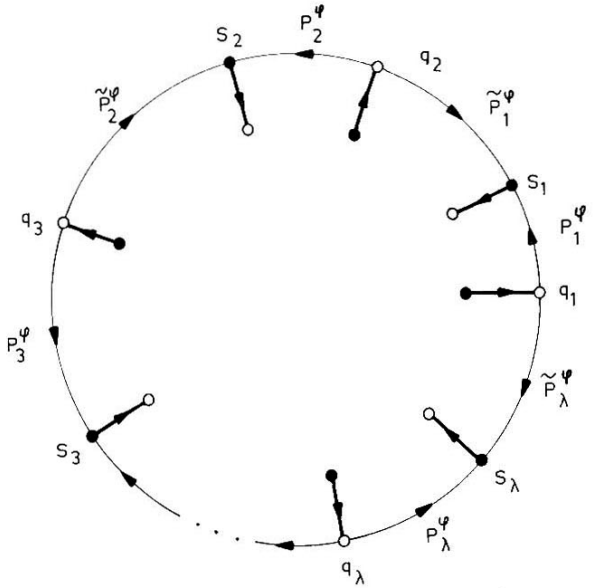


Abb. 2

Die die Knotenpunkte x,y verbindende Kante wird mit $(x,y) = (y,x)$ bezeichnet. Ein Bogen $(\overrightarrow{x,y}) = (\overleftarrow{y,x})$ ist eine gerichtete Kante mit Anfangspunkt x und Endpunkt y.

Eine Bahn B in H^{φ} ist eine Folge paarweise verschiedener Bögen $b_1, b_2, \ldots, b_L \in E^{\varphi}$ $(L \geqq 1)$ mit der Eigenschaft, daß der Endpunkt des Bogens b_i identisch ist mit dem Anfangspunkt des Bogens b_{i+1} $(i = 1,2,\ldots,L-1)$.
Seien $v,v' \in V$. Wenn es in H^{φ} eine in v beginnende und in v' endende Bahn B gibt, so sagen wir: v' ist (in H^{φ}) von v aus erreichbar. Mit $H^{\varphi}(v)$ sei derjenige orientierte Untergraph von H^{φ} bezeichnet, der von den in v beginnenden Bahnen erzeugt wird (Abb. 3.1).

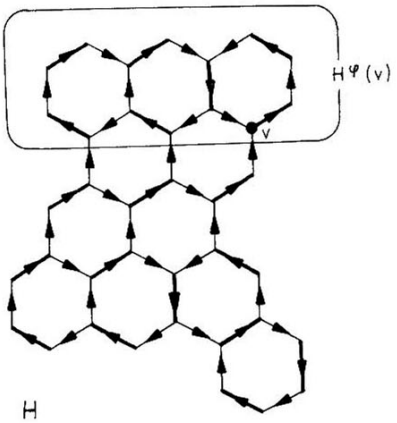


Abb. 3.1

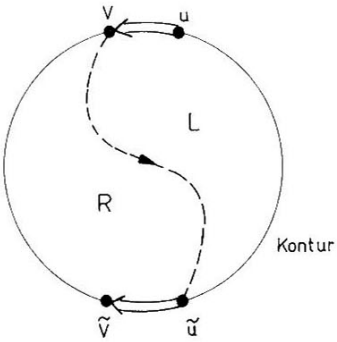


Abb. 3.2

Unmittelbar einzusehen ist

Beobachtung 0:
Es sei $v \in V$, und es sei jeder Knotenpunkt $v' \in V-\{v\}$ in H^{φ} von v aus erreichbar. Dann ist auch v von v aus erreichbar, und es gilt

$$H^{\varphi}(v) = H^{\varphi}. \qquad \square$$

Beobachtung 1:
Es sei s ein schwarzer Knotenpunkt von H^{φ}, und es sei $H^{\varphi}(s) \neq H^{\varphi}$. Es seien $V(s)$ die Menge der von s aus erreichbaren und $\overline{V}(s)$ die Menge der von s aus nicht erreichbaren Knotenpunkte von H, und es sei $V'(s) = V(s) \cup \{s\}$, $\overline{V}'(s) = \overline{V}(s) - \{s\}$ gesetzt. Dann gilt:

(i) $V'(s) \neq \emptyset$, $\overline{V}'(s) \neq 0$;

(ii) sämtliche $V'(s)$ mit $\overline{V}'(s)$ verbindenden Bögen sind blau und von $\overline{V}'(s)$ nach $V'(s)$ gerichtet (ihre schwarzen Endpunkte liegen in $V'(s)$).

Beweis:

(i) $V'(s) \neq 0$ ist trivial und $\overline{V}'(s) \neq \emptyset$ folgt aus Beobachtung 0.

(ii) Es sei $(x,y) \in E$, wobei $x \in \overline{V}'(s)$ und $y \in V'(s)$. Wäre y weiß, so würde y (notwendig) auf einem roten Bogen erreicht, dann wäre aber auch x (auf einem blauen Bogen) erreichbar: also ist y schwarz. Die Kante (x,y) ist blau, denn andernfalls wäre x (auf einem roten Bogen) erreichbar. $\square$

Bemerkung:
Da H zweifach zusammenhängend ist, gibt es (wenigstens) zwei disjunkte Kanten zwischen $V'(s)$ und $\overline{V}'(s)$, etwa (x,y), (x',y'), wobei $y,y' \in V'(s)$ und $x,x' \in \overline{V}'(s)$ sein mögen.

Beobachtung 2:
Es gibt in H^{φ} keinen gerichteten Kreis, der sowohl einen Bogen $(\overrightarrow{u,v})$ aus einem der Wege $P_1^{\varphi}, P_2^{\varphi}, \ldots, P_{\lambda}^{\varphi}$ als auch einen Bogen $(\overrightarrow{\tilde{u},\tilde{v}})$ aus einem der Wege $\tilde{P}_1^{\varphi}, \tilde{P}_2^{\varphi}, \ldots, \tilde{P}_{\lambda}^{\varphi}$ enthält.

Beweis (s. Abb. 3.2):

Angenommen, die Behauptung sei falsch. Dann gibt es in H^{φ} einen gerichteten Kreis C, der zwei Konturbögen $(\overrightarrow{u,v})$ und $(\overrightarrow{\tilde{u},\tilde{v}})$ enthält, wobei $(\overrightarrow{u,v})$ im Sinne der positiven Orientierung der Kontur und $(\overrightarrow{\tilde{u},\tilde{v}})$ im Gegensinn gerichtet ist und wobei der Teilweg $P = C[v,\tilde{u}]$ die Kontur nicht trifft (Abb. 3.2). Durch P wird H in einen links von P liegenden Teil $L = L(H,P)$ und einen rechts von P liegenden Teil $R = R(H,P)$ zerlegt, wobei $R \cap L = P$ ist; u liegt in L und $\tilde{v}$ in R. Da weder u noch $\tilde{v}$ auf P liegt, folgt daraus: der Teilweg $C[\tilde{v},\tilde{u}]$ von C schneidet den Teilweg $C[v,\tilde{u}]$ von C: Widerspruch! □

Beobachtung 3:
Es sei $i \in \{1,2,\ldots,\lambda\}$. Die Knotenpunkte der Kontur K von H seien, einem Umlauf von K im positiven Sinne folgend, von 1 bis $N := |V(K)|$ durchnumeriert derart, daß die Konturquelle q_i die Nummer N erhält. Es sei P ein gerichteter Weg in H^{φ}, der in der Kontursenke s_i beginnt und in q_i endet (Abb. 4). Dann gilt:
Die Nummern der auf P angetroffenen Konturknotenpunkte bilden eine bezüglich P monoton wachsende Folge.

Der Beweis kann unter Verwendung von Beobachtung 2 leicht geführt werden. □

Eine Färbung F* von H heißt Minimalfärbung, falls $\lambda(F^*) = \min \lambda(F)$. Wir setzen $\min \lambda(F) = \lambda_0$; gemäß

Voraussetzung (siehe Theorem 2') ist $\lambda_0 > 0$.

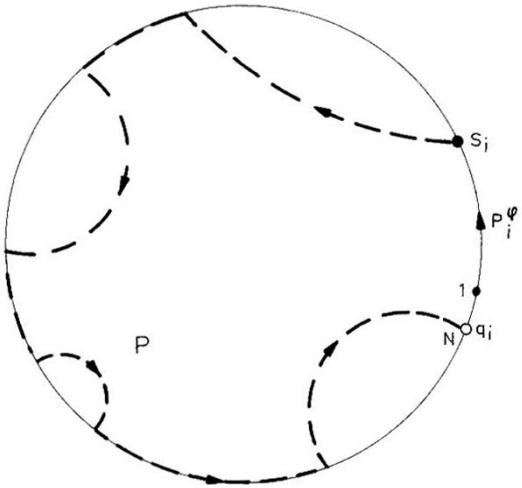


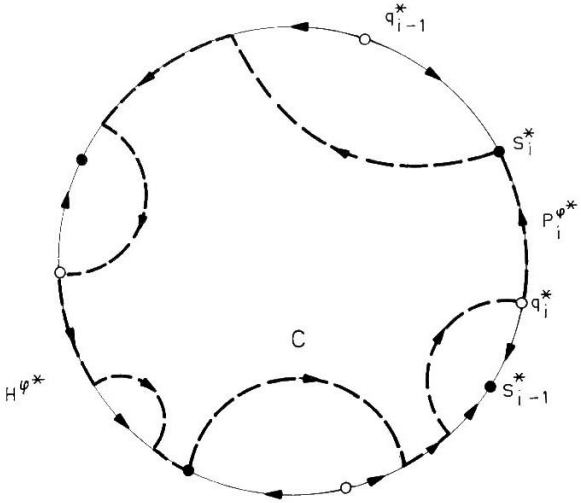
Abb. 4

Beobachtung 4:

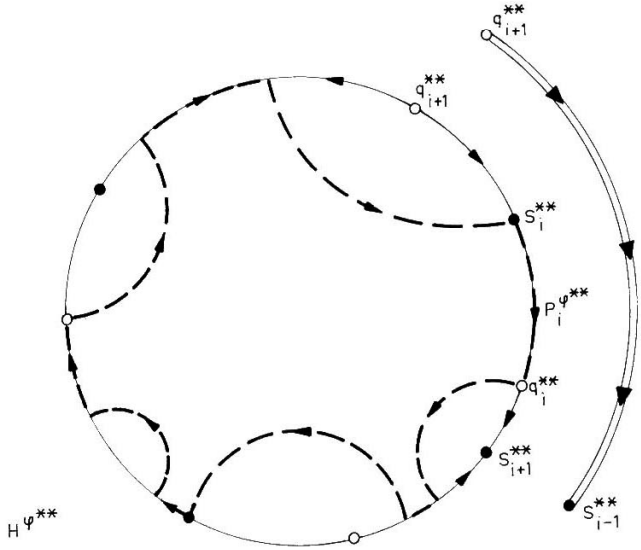
Es seien F* eine Minimalfärbung, $i \in \{1,2,\ldots,\lambda_0\}$ und P ein gerichteter Weg in H^{φ^*}, der in der Kontursenke s_i^* beginnt und in der Konturquelle q_i^* endet. Dann gibt es mindestens einen von i verschiedenen Index $j \in \{1,2,\ldots,\lambda_0\}$ so, daß gilt:
P hat mit $P_j^{\varphi^*}$ ein nicht-leeres maximales Wegstück gemeinsam, welches keinen der Knotenpunkte q_j^*, s_j^* enthält.

Beweis:

Nach Beobachtung 3 hat P mit $P_i^{\varphi^*}$ genau die Knotenpunkte q_i^* und s_i^* gemeinsam: P und $P_i^{\varphi^*}$ zusammen bilden daher einen gerichteten Kreis C, der gemäß Beobachtung 2 keinen Bogen enthält, welcher einem der Wege $\tilde{P}_1, \tilde{P}_2, \ldots, \tilde{P}_{\lambda_0}$ angehört.
Angenommen, die Behauptung sei falsch. Durch Vertauschung der Farben blau und rot auf C - gleichbedeutend mit der Umkehrung der Orientierung der Bögen von C - gehen F* und φ^* in eine Färbung F** und zugehörige Orientierung φ^{**} über, wobei $H^{\varphi^{**}}$ weniger Konturquellen hat als H^{φ^*} (s. Abb. 5): Widerspruch! □


q_{i-1}^{*}
s_i^{*}
$P_i^{\varphi *}$
q_i^{*}
C
$H^{\varphi *}$
s_{i-1}^{*}

5.1


q_{i+1}^{**}
q_{i+1}^{**}
s_i^{**}
$P_i^{\varphi **}$
q_i^{**}
s_{i+1}^{**}
$H^{\varphi **}$
s_{i-1}^{**}

5.2

Abb. 5

6. EIN WICHTIGER HILFSSATZ

Hilfssatz:

Wenn H nicht resonant ist, so gibt es eine Färbung F und einen schwarzen Knotenpunkt $y^o \in V$ derart, daß von y^o aus nicht alle weißen Knotenpunkte von H^{φ} erreichbar sind.

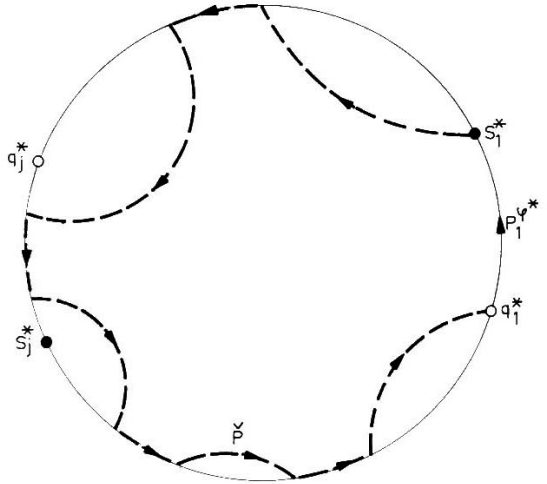
Beweis:

Es sei H nicht resonant, und es sei $F = F^*$ eine Minimalfärbung von H mit zugehöriger Orientierung φ^*.

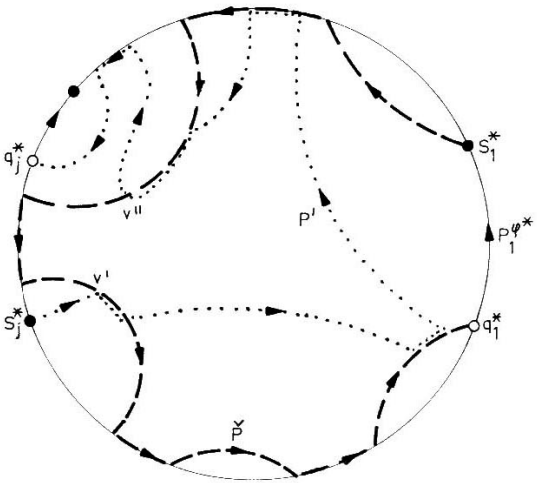
Wenn es für einen Index $j \in \{1,2,\ldots,\lambda_o\}$ in H^{φ^*} keinen gerichteten Weg gibt, der in der Kontursenke s_j^* beginnt und in der Konturquelle q_j^* endet, so setzen wir $y^o = s_j^*$ und haben unser Ziel erreicht. Wir dürfen deshalb annehmen, daß es für jeden Index $i \in \{1,2,\ldots,\lambda_o\}$ in H^{φ^*} einen in s_i^* beginnenden und in q_i^* endenden gerichteten Weg gibt.

Jeder der gerichteten Wege P, die in s_1^* beginnen und in q_1^* enden, bilden mit $P_1^{\varphi^*}$ einen gerichteten Kreis $C = C(P)$. Unter diesen Wegen P wählen wir einen solchen aus, welcher die Eigenschaft hat, daß der zugehörige Kreis $C(P)$ maximal viele Gebiete (Sechsecke) umschließt, und dennen ihn $\check{P}$; dieser Weg hat mit keinem der Wege $P_i^{\varphi^*}$ $(i \in \{1,2,\ldots,\lambda_o\})$ mehr als ein maximales Wegstück gemeinsam, da andernfalls die Anzahl der von $C(\check{P})$ umschlossenen Gebiete nicht maximal wäre. Gemäß Beobachtung 4 gibt es einen Index $j \in \{1,2,3,\ldots,\lambda_o\}$ so, daß $\check{P}$ ein nicht-leeres maximales Wegstück mit $P_j^{\varphi^*}$ gemeinsam hat, welches keinen der Knotenpunkte q_j^*, s_j^* enthält (Abb. 6.1).

P' sei ein in s_j^* beginnender und in q_j^* endender gerichteter Weg. P' trifft notwendig den Weg $\check{P}$: es seien v' der erste und v'' der letzte der bei einer Durchlaufung von P' angetroffenen Knotenpunkte, welche zugleich zu $\check{P}$ gehören (Abb. 6.2). Dann betrachten wir den in s_1^* beginnenden und in q_1^* endenden gerichteten Weg $\hat{P}$, der sich aus den Teilwegen $\check{P}[s_1^*,v'']$, $P'[v'',q_j^*]$, $P_j^{\varphi^*} = P^{\varphi^*}[q_j^*,s_j^*]$, $P'[s_j^*,v']$, $\check{P}[v',q_1^*]$ zusammensetzt (Abb. 6.2).



6.1



6.2

Abb. 6

Der Kreis $C(\hat{P})$ umschließt mehr Gebiete als der Kreis $C(\check{P})$: Widerspruch!

Damit ist der Hilfssatz bewiesen. □

7. BEWEIS VON THEOREM 2'

Sei H nicht resonantes HS. Nach dem Hilfssatz gibt es eine Färbung $\tilde{F}$ und einen schwarzen Knotenpunkt $\tilde{y}^o$ derart, daß von $\tilde{y}^o$ aus nicht alle weißen Knotenpunkte von $H^{\tilde{F}}$ erreichbar sind. Gemäß Beobachtung 1 gilt:

(*) $V'(\tilde{y}^o) \neq \emptyset$; $\overline{V}'(\tilde{y}^o) \neq \emptyset$; alle $V'(\tilde{y}^o)$ mit $\overline{V}'(\tilde{y}^o)$ verbindenden Bögen sind blau und von $\overline{V}'(\tilde{y}^o)$ nach $V'(\tilde{y}^o)$ gerichtet, ihre schwarzen Endpunkte liegen in $V'(\tilde{y}^o)$.

Es seien H_o und $\overline{H}_o$ die von $V'(\tilde{y}^o)$ bzw. $\overline{V}'(\tilde{y}^o)$ erzeugten Untergraphen von H, und es bezeichne S die Menge der H_o mit $\overline{H}_o$ verbindenden Kanten. Offenbar gilt: H_o ist zusammenhängend, S ist ein nicht-leerer, die beiden Mengen $V'(\tilde{y}^o)$ und $\overline{V}'(\tilde{y}^o)$ voneinander trennender Schnitt in H.

Aus (*) folgt: Unter der Färbung $\tilde{F}$ sind sämtliche Kanten von S blau, ihre schwarzen Endpunkte liegen alle in H_o; das bedeutet aber, daß die unter der Färbung $\tilde{F}$ roten Kanten, welche in H_o liegen, in H_o ein perfektes Matching bilden und deshalb H_o ebensoviele schwarze wie weiße Knotenpunkte enthält. Nun betrachten wir eine beliebige Färbung F. Die in H_o liegenden Endpunkte der Kanten von S haben alle die gleiche Farbe, sagen wir, schwarz. Die Anzahl der in S enthaltenen (unter der Färbung F) roten Kanten ist gleich dem Überschuß der schwarzen über die weißen Knotenpunkte in H_o. Da es in H_o ebensoviele schwarze wie weiße Knotenpunkte gibt, schließen wir:

(**) Die Kanten von S sind bei <u>jeder</u> Färbung von H blau.

Das aber bedeutet:
Eine Zelle Z^{o} von H, auf deren Rand eine Kante von S liegt, ist nicht resonant.

Damit ist Theorem 2' bewiesen. □

Mit Theorem 1 ist auch Theorem 3 gezeigt. □

Abschließend sei eine naheliegende Aussage formuliert:

> Es seien H ein resonantes HS, C ein Kreis in H, und H(C) sei ebenfalls resonant. Dann besitzt H einen Linearfaktor L, in bezug auf welchen C ein alternierender Kreis ist.

Der interessierte Leser möge durch Konstruktion eines resonanten hexagonalen Systems H mit geeignetem Kreis C (H(C) resonant) zeigen, daß diese Aussage falsch ist.

LITERATUR

1 CLAR, E.; M. ZANDER: J. Chem. Soc. 1958, 1861.
2 CLAR, E.: Chimia 18 (1964), 375.
3 CLAR, E.: Polycyclic Hydrocarbons, Academic Press, New York, 1964.
4 BIERMANN, D.; W. SCHMIDT: J. Amer. Chem. Soc. 102 (1980), 3163, 3173.
5 BIERMANN, D.; W. SCHMIDT: Israel J. Chem. 20 (1980), 312.
6 OBENLAND, S.: Ph. D. Thesen, Universität München, 1984, zitiert nach [15].
7 PAUNCZ, R.; A. COHEN: J. Chem. Soc. (1960), 3288.
8 POLANSKY, O.E.; G. DERFLINGER: Int. J. Quant. Chem. 1 (1967), 379.
9 GUTMAN, I.; S. BOSANAC: Tetrahedron 33 (1977), 1809.

10 AIDA, M.; H. HOSOYA: Tetrahedron 36 (1980), 1317.
11 HOSOYA, H.; M. SHOBU; K. TAKANO; Y. FUJII: Pure et Appl. Chem. 55 (1983), 269.
12 HOSOYA, H.; T. YAMAGUCHI: Tetrahedron, Letters, 52 (1975), 4659.
13 OHKAMI, N.; A. MOTOYOMA; T. YAMAGUCHI; H. HOSOYA; I. GUTMAN: Tetrahedron, 37 (1981), 1113.
14 GUTMAN, I.; S. OBENLAND; W. SCHMIDT: match (Mülheim) 17 (1985), 75 und Zitate hierin.
15 HAUPTMANN, S.: Z. Chem. 13 (1973), 361.
16 MAIER, G.: Chemie in unserer Zeit 9 (1975), 131.
17 RANDIĆ, M.: Tetrahedron 31 (1975), 1477.
18 HERNDON, W.C.; N.L. ELLZEY: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974), 6631.
19 JOHN, P.: Z. phys. Chem. (Leipzig), 268 (1987), 1195.
20 JOHN, P.: Z. phys. Chem. (Leipzig), 270 (1989), 1023.

NACHSATZ:

Der Artikel war in dieser Fassung in der Z. physikal. Chem. (Leipzig) eingereicht und am 7.12.1989 zum Druck angenommen worden. Mit dem Jahr 1991 hat diese Zeitschrift ihr Erscheinen eingestellt.