

Eine dritte graphentheoretische Bemerkung zur Resonanztheorie
benzenoider Kohlenwasserstoffe

P.E. John
Technische Hochschule Ilmenau

(received: July 1992)

Abstract

In connection with Clar's theory for benzenoid hydrocarbons we prove a theorem for the maximal resonant domains from a given benzenoid hydrocarbon B which are not (fully) resonant.

In addition, we present simple formulas for calculating Pauling's bond orders for all bonds in B and we define a (general) resonance conception for fragments of B.

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" von B auf die "Aromatizität" seiner Sechsecke bezogen, so findet man dafür (relative) Indizes [10,17,18,19], die auch Aussagen über das reaktive Verhalten von B gestatten. Während in den vorangegangenen Arbeiten [20,21] ein

grundlegendes, mit der Clar'schen Theorie im Zusammenhang stehendes (zwischen "lokaler" und "globaler" Aromatizität vermittelndes) Theorem gezeigt wurde, beweisen wir hier ein Theorem über maximale resonante Bereiche von B, wobei B nicht resonant ist. Für alle Bindungen von B wird eine Formel zur Berechnung der Pauling'schen Bindungsordnungen gegeben. Den Abschluß bildet ein (allgemeines) Resonanzkonzept für Fragmente von B auf der Grundlage von Anzahlen von Kekule-Strukturen.

2. Definitionen

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

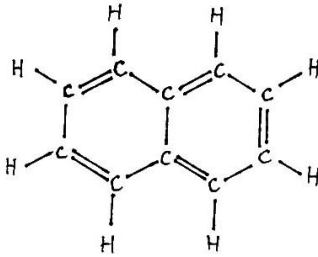
Ein hexagonales System (HS) ist ein endlicher, zweifach zusammenhängender ebener Graph, in dem jedes endliche Gebiet eine Zelle ist.

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

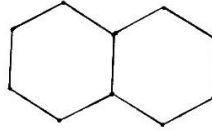
Sei G ein Graph und M ein PM von G. Wie üblich denken wir uns die Kanten von G, die zu M gehören bzw. nicht gehören rot bzw. blau gefärbt (in den Abbildungen fett bzw. nicht fett gezeichnet).

3. Chemischer Hintergrund

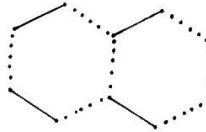
Die Strukturformel eines benzenoiden Kohlenwasserstoffs B besteht aus einem hexagonalen System H, welches durch die Kohlenstoffatome aufgespannt wird, und aus hängenden Kanten, so daß jedes Kohlenstoffatom, welches nur einer Zelle (oder mehr als einer Zelle) angehört, mit genau einem (oder mit keinem) Wasserstoffatom verbunden ist, (Abb. 1); H werde als Skelett von B bezeichnet. Nach dem KEKULE-Modell von B repräsentieren die Kanten von H Einfach- oder Doppelbindungen. Die Doppelbindungen bilden ein PM in H (Abb. 1).



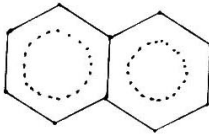
Kekulé-Struktur
KS von N



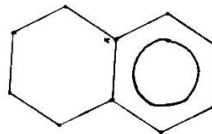
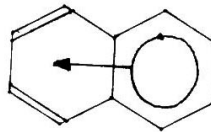
Skelett H von N



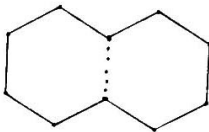
PM von H, der mit
KS korrespondiert



Armit-Robinson-
Formel von N



Clar-Formeln von N,
die mit KS
korrespondieren



Kontur K(H) von H

Abb. 1 Naphthalen (N)

Nach dem ARMIT-ROBINSON-Modell wird in jeder Zelle ein Kreis eingezeichnet (Abb. 1), welcher die sechs mobilen Elektronen darstellt [22]. Das von E. Clar [2,3] geschaffene Modell der Kreise und Pfeile in einem BK gestattet eine eindeutige Zuordnung zu einer Kekulé-Struktur (Abb. 1) und repräsentiert z. B. Stabilitätsverhältnisse des BK-s.

4. Maximale resonante Bereiche

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). 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}^* .

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 resonanten Bereich von H .

Falls C die Kontur K oder der Rand einer Zelle Z von H ist, so bezeichnen wir H bzw. Z als resonant. Die Menge aller HSe, welche resonant sind, sei \underline{H}_r .

Sei $H \in \underline{H}^* - \underline{H}_r$; 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. 2).

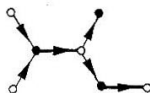


Abb. 2 (— rot)
(- - - blau)

Der Graph H geht hierdurch in den orientierten Graphen $H^\circ = (V, E^\circ)$ über, wobei E° die Bogenmenge von H ist.

4.1. Ein Theorem über maximale resonante Bereiche

Es seien $H \in \mathbb{H}^*$, $s, w \in V(H)$ zwei unterschiedlich gefärbte Knotenpunkte und F eine Färbung von H . Mit $P(s, w)$ und $P(w, s)$ bezeichnen wir jeweils einen rot-blau alternierenden Weg, dessen Endknotenpunkte s, w mit je einer roten bzw. blauen Kante des Weges inzidieren. $\mathbb{Z}_r = \mathbb{Z}_r(H)$ sei die Menge aller resonanten Zellen von H .

Wir wollen sagen: Zwei Zellen $Z', Z'' \in \mathbb{Z}_r$ stehen in Relation ρ zueinander (kurz: $Z' \rho Z''$), falls es in H° für jedes unterschiedlich gefärbte Knotenpunktpaar (v', v'') , $v' \in V(Z')$ und $v'' \in V(Z'')$, wenigstens einen vom schwarzen zum weißen Knotenpunkt gerichteten alternierenden Weg $P(v', v'')$ bzw. $P(v'', v')$ gibt.

Hilfssatz 1: Die so definierte Relation ρ ist Äquivalenzrelation.

Das zieht nach sich das

Theorem: Die Äquivalenzklassen bezüglich ρ repräsentieren die maximalen resonanten Bereiche und somit sind die maximalen resonanten Bereiche durch jeweils genau eine Zelle bestimmt.

Wir wollen sagen:

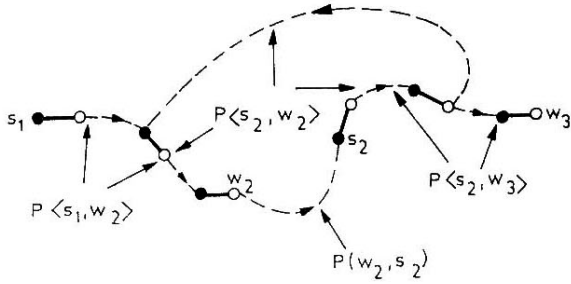
Zwei Zellen $Z', Z'' \in \mathbb{Z}_r$ von H stehen in Relation δ (kurz: $Z' \delta Z''$), falls sie einem resonanten Bereich $H(C)$ von H angehören. Zum Beweis des Theorems ist neben Hilfssatz 1 noch zu zeigen, daß gilt:

Hilfssatz 2: Es ist $Z' \delta Z''$ genau dann, wenn $Z' \rho Z''$ ist.

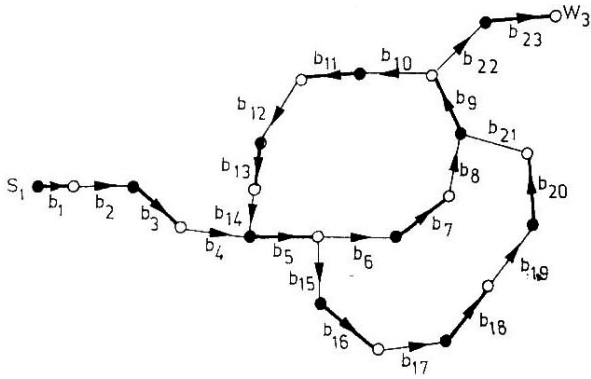
4.2. Beweis des Theorems über maximale resonante Bereiche

(a) Beweis von Hilfssatz 1:

Es seien $H \in \mathbb{H}^*$ und $Z, Z_1, Z_2, Z_3 \in \mathbb{Z}_r$ und F eine Färbung von H .



3.1



3.2

Abb. 3

Offensichtlich gelten:

(A) $Z \rho Z$ und

(B) Aus $Z_1 \rho Z_2$ folgt $Z_2 \rho Z_1$.

Deshalb haben wir noch den Nachweis zu führen, daß ρ transitiv ist:

(C) Aus $Z_1 \rho Z_2$ und $Z_2 \rho Z_3$ folgt $Z_1 \rho Z_3$.

Es seien $s_j, w_j \in V(Z_j)$, $j \in \{1, 2, 3\}$, ein schwarzer und ein weißer Knotenpunkt von Zelle Z_j . Aus den Voraussetzungen folgt, daß es in H^* die alternierenden Wege $P\langle s_1, w_2 \rangle$ und $P\langle s_2, w_3 \rangle$ gibt. Weil $Z_2 \in \underline{Z}_r$ ist, existiert in H^* auch wenigstens ein alternierender Weg $P\langle s_2, w_2 \rangle$. Es bleibt noch zu zeigen, daß in H^* auch ein alternierender Weg $P\langle s_1, w_3 \rangle$ existiert.

Dazu betrachten wir Abb. 3.1.

Zwischen den Knotenpunkten w_2 und s_2 gibt es wenigstens einen alternierenden Weg $P\langle w_2, s_2 \rangle$. Sind s_2 und w_2 adjazent, so wird $P\langle w_2, s_2 \rangle$ durch die Kante $e = (w_2, s_2)$ repräsentiert. Sind s_2 und w_2 nicht adjazent, so sei an die zu $V(Z_2)$ gehörenden und zu w_2 bzw. s_2 adjazenten Knotenpunkte, die nicht in $P\langle s_1, w_2 \rangle$ bzw. $P\langle s_2, w_3 \rangle$ enthalten sind, erinnert. Die Wege $P\langle s_1, w_2 \rangle$, $P\langle w_2, s_2 \rangle$ und $P\langle s_2, w_3 \rangle$ können, nacheinander durchlaufen, als eine Folge $B = (b_1, b_2, \dots, b_i, \dots, b_j, \dots)$ von gleichsinnig gerichteten rot-blau alternierenden Bögen b_k betrachtet werden, wobei manche Bögen durchaus mehrmals auftreten können. Ist z. B. $b_i = b_j$, so lassen wir den vor b_j stehenden Zyklus $b_i, b_{i+1}, \dots, b_{j-1}$ weg. Dabei gehe B in $B' = (b_1, b_2, \dots, b_{i-1}, b_j, \dots)$ über. Mit B' verfahren wir ebenso. Da H endlich ist, bricht das Verfahren nach endlich vielen Schritten ab und wir erhalten eine zyklenfreie Bogenfolge B^* , welche den gesuchten Weg $P\langle s_1, w_3 \rangle$ repräsentiert.

Ganz analog finden wir einen Weg $P\langle s_3, w_1 \rangle$, womit Hilfssatz 1 bewiesen ist.

Ein Beispiel soll das Auffinden einer zyklenfreien Bogenfolge B^* verdeutlichen (s. Abb. 3.2):

$$B = (b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, \dots, b_{14}, b_5, b_{15}, \dots, b_{21}, b_9, b_{22}, b_{23})$$

$$B^* = (b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_{15}, \dots, b_{21}, b_9, b_{22}, b_{23}).$$

(b) Beweis von Hilfssatz 2:

Offensichtlich folgt aus $Z' \delta Z''$ unmittelbar $Z' \rho Z''$. Deshalb bleibt noch zu zeigen, daß davon auch die Umkehrung gilt; daß es im Falle $Z' \rho Z''$ in H einen Kreis C^* und eine Färbung $F^* = F^*(H)$ derart gibt, daß C^* die beiden Zellen Z', Z'' umschließt und bei F^* die Kanten von C^* alternierend rot-blau gefärbt sind. Dazu wählen wir eine Färbung $F^0 = F^0(H)$ von H . Auf dem Rand von Z' und Z'' seien $s', w' \in V(Z')$ bzw. $s'', w'' \in V(Z'')$ je ein schwarzer und ein weißer Knotenpunkt. Dann gibt es in H bezüglich F^0 eine Menge \underline{P} rot-blau alternierender Wege $P(s', w'')$, $P(w'', s'')$, $P(s'', w')$, $P(w', s')$. Diese Wege bilden eine nichtleere Menge \underline{C} von rot-blau alternierenden Kreisen. Liege z. B. Z'' in einem Kreis und Z' in keinem Kreis, so gibt es neben $P(w', s')$ einen anderen Weg $P'(w', s')$, dessen Endkanten von denen des Weges $P(w', s')$ verschieden sind. In \underline{P} ersetzen wir $P(w', s')$ durch $P'(w', s')$ und haben sowohl eine neue Menge \underline{P}' von rot-blau alternierenden Wegen als auch eine neue nichtleere Menge \underline{C}' rot-blau alternierender Kreise erhalten, wobei Z' in einem Kreis von \underline{C}' angetroffen wird.

Ist $\underline{C}' = \{C'\}$, so setzen wir $C^* := C'$ und $F^* := F^0$.

Ist $\underline{C}' = \{C_1, C_2, \dots, C_p\}$, $p > 1$, so können wir schrittweise entlang von Kreisen so umfärben, bis wir genau einen Kreis C erhalten, der beide Zellen enthält. Die entsprechende Färbung von H sei F . Wir setzen $C^* := C$ und $F^* := F$ und sind fertig.

Damit ist die Aussage von Hilfssatz 2 und somit auch die Aussage des Theorems gezeigt. $\square \square$

Das in Abb. 4 gegebene Beispiel soll den Beweisgedanken verdeutlichen.

In Abb. 4.1 besteht \underline{C}' aus genau einem Kreis C' , welcher beide Zellen enthält. In Abb. 4.2 liegt Z' außerhalb von \underline{C} . Deshalb wird der Weg $P(w', s')$ durch den Weg $P'(w', s')$ ersetzt (Abb. 4.3) und anschließend Kreis C'_j umgefärbt, was zu dem Kreis C' in Abb. 4.4 führt.

Es sei bemerkt, daß die maximalen resonanten Bereiche von $H \in \underline{H}^* - \underline{H}_r$ über H^* mit Hilfe des Theorems leicht gefunden werden können.

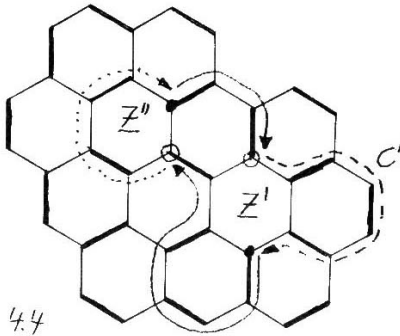
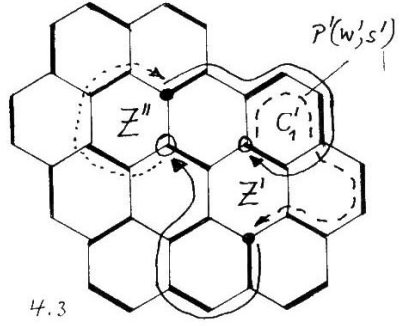
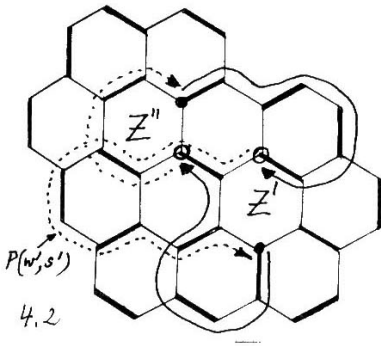
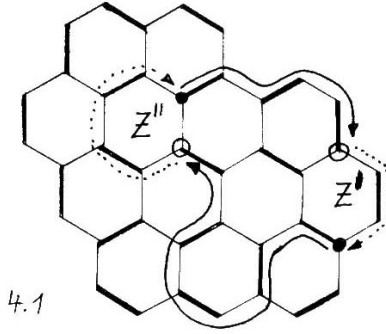


Abb. 4

5. Zur Berechnung der Pauling'schen Bindungsordnungen

Für $H \in \underline{H}^* - \underline{H}_q$ seien die maximalen resonanten Bereiche H_1, H_2, \dots, H_q , $q \geq 2$. Die Kantenmenge $E = E(H)$ denken wir uns in drei paarweise disjunkte Kantenmengen E_o , E_r und E_{q+1} zerlegt, wobei $E_o = E_o(H)$ und/oder $E_{q+1} = E_{q+1}(H)$ die Mengen aller derjenigen Kanten von H sind, die bei jeder Färbung F stets blau bzw. rot gefärbt sind und $E_r = E_r(H) = E(H_1) \cup E(H_2) \cup \dots \cup E(H_q)$ ist. Die Anzahl der PM-s von H und H_i ($i = 1, 2, \dots, q$) sei $m = m(H)$ bzw. $m_i = m(H_i)$. Offensichtlich gilt

$$(1) \quad m = m_1 \cdot m_2 \cdot \dots \cdot m_q.$$

Auch die Pauling'sche Bindungsordnung $p(e, H)$ für Kante $e \in E(H)$ läßt sich einfach ermitteln. Es ist

$$(2) \quad p(e, H) = \frac{r(e, H)}{m(H)},$$

wobei $r(e, H)$ die Anzahl derjenigen PM-s von H angibt, welche Kante e enthalten.

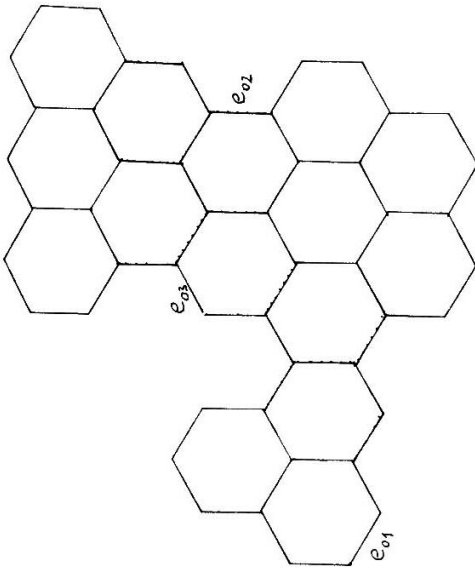
Offensichtlich ist für $j = 1, 2, \dots, q$

$$(3) \quad r(e, H) = \begin{cases} 0, & \text{falls } e \in E_o \\ r(e, H_j) \cdot \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^q m_i, & \text{falls } e \in E(H_j). \\ m, & \text{falls } e \in E_{q+1} \end{cases}$$

Als Pauling'sche Bindungsordnung finden wir

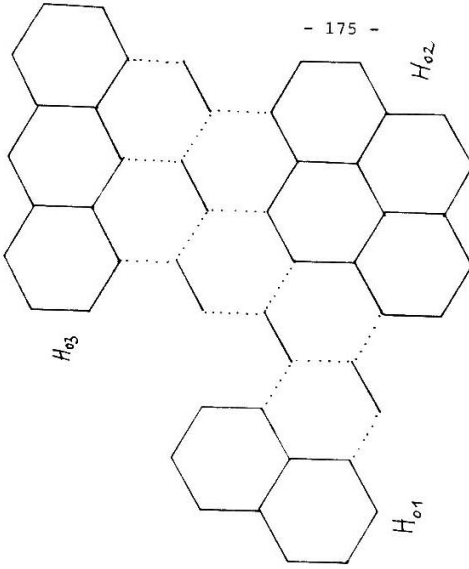
$$(4) \quad p(e, H) = \begin{cases} 0, & \text{falls } e \in E_o \\ p(e, H_j), & \text{falls } e \in E(H_j). \\ 1, & \text{falls } e \in E_{q+1} \end{cases}$$

Ein einfacher und einfach handhabbarer Algorithmus zur Berechnung von m_i , $p(e, H_j)$ (und m^* , s.u.) ist in [23] zu finden.



H_0

5.1



5.2

Abb. 5

Für das in Abb. 5.1 dargestellte hexagonale System H_0 sind die maximalen resonanten Bereiche H_{01} , H_{02} , H_{03} und E_4 in Abb. 5.2 gegeben. Für die mit e_{01} , e_{02} , e_{03} bezeichneten Kanten von H_0 finden wir: $p(e_{01}, H_0) = 1/3$, $p(e_{02}, H_0) = 0$ und $p(e_{03}, H_0) = 1$.

6. Ein allgemeiner Resonanzindex

Es seien $H \in \underline{H}^*$, H^* ein Untergraph von H und $m = m(H)$, $m^* = m(H^*)$ die Linearfaktorenanzahlen von H bzw. H^* . M^* sei ein gegebener Linearfaktor von H^* und $r^* = r(M^*, H)$ gebe an, in wieviel Linearfaktoren von H die Kanten von M^* (als Teilmenge) enthalten sind. Offensichtlich ist r^* von der Wahl von M^* in H^* unabhängig. Sei $\bar{H}^* = H - H^*$, so ist

$$(5) \quad r^* = m(\bar{H}^*) =: \bar{m}^* .$$

Falls $H^* = H$, so setzen wir $\bar{m}^* := m(\emptyset) = 1$.

Seien alle Linearfaktoren von H gleichwahrscheinlich, so gibt

$$(6) \quad p^* = p(M^*, H) = \frac{r^*}{m}$$

die Wahrscheinlichkeit an, einen gegebenen Linearfaktor M^* von H^* in einem PM von H (als Teilmenge) vorzufinden. Werden alle Linearfaktoren von H^* als gleichwahrscheinlich vorausgesetzt, so gibt

$$(7) \quad p(H^*, H) = m^* \cdot p^*$$

die Wahrscheinlichkeit an, ein beliebiges PM von H^* in einem PM von H anzutreffen. $p(H^*, H)$ bezeichnen wir als Resonanzindex von H^* bezüglich H . Aus den Gleichungen (5, 6, 7) erhalten wir

$$(8) \quad p(H^*, H) = \frac{m^* \cdot \bar{m}^*}{m} = p(\bar{H}^*, H) .$$

Offenbar gelten für jedes $H \in \underline{H}^*$:

Beobachtung 1:

Es sei H^* ein beliebiger Untergraph von H , dann ist

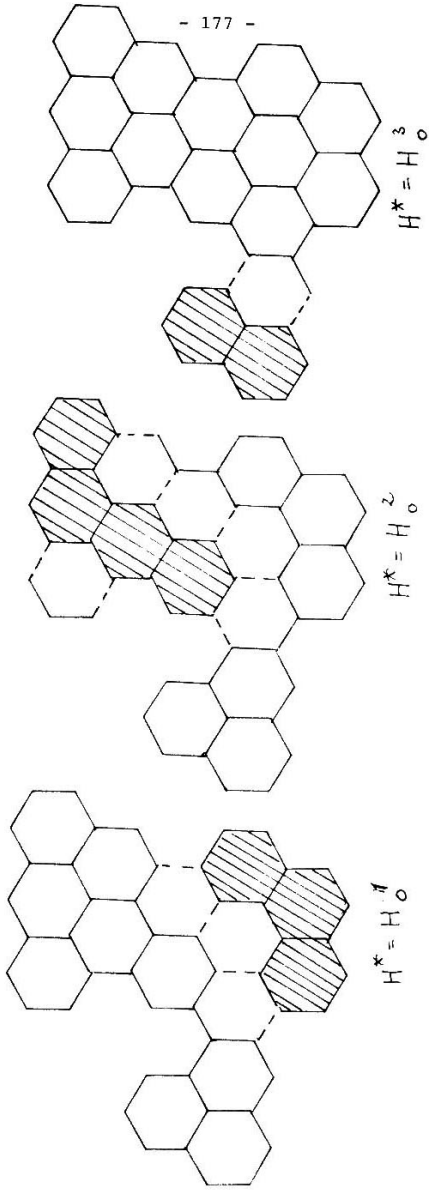


Abb. 6

$$(9) \quad 0 \leq p(H^*, H) \leq 1. \quad \square$$

Beobachtung 2:

Es seien H_i ein maximaler resonanter Bereich von H und H^* ein Untergraph von H_i , dann ist

$$(10) \quad p(H^*, H) = p(H^*, H_i). \quad \square$$

Beobachtung 3:

Es seien H_1, H_2, \dots, H_q ($q \geq 1$) die maximalen resonanten Bereiche von H , dann ist

$$(11) \quad \sum_{i=1}^q p(H_i, H) = q \quad \text{oder} \quad \frac{1}{q} \sum_{i=1}^q p(H_i, H) = 1. \quad \square$$

Als Beispiel sei das in Abb. 5 gegebene hexagonale System H_0 mit $H^* \in \{H_0^1, H_0^2, H_0^3\}$ (in Abb. 6 schraffiert) gewählt.

Mit Gleichung (8) finden wir

$$p(H_0^1, H_0) = \frac{5 \cdot 12}{72} = \frac{5}{6},$$

$$p(H_0^2, H_0) = \frac{7 \cdot 0}{72} = 0 \quad \text{und}$$

$$p(H_0^3, H_0) = \frac{3 \cdot 24}{72} = 1.$$

Bemerkung:

Jeder rot-blau alternierende Weg $P = P(s, w)$ in H , welcher ausschließlich Kanten aus $E_0 \cup E_{q+1}$ enthält, kann als maximaler resonanter Bereich von H aufgefaßt werden, denn es gilt $p(P, H) = \frac{1 \cdot m}{m} = 1$. Insbesondere ist dies auch der Fall, wenn s und w adjazent sind (s. Glchg. (4)).

Ist $H^* = Z$ eine Zelle von H , so ist $p(H^*; H) = p(Z; H)$ mit dem 1975 von M. RANDIC [17] erstmalig gegebenen Index lokaler Aromatizität der Zelle Z von H identisch.

7. Schrifttum

- [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] RANDIC, M.: Tetrahedron 31 (1975), 1477.
- [18] HERNDON, W.C.; M.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.
- [21] JOHN, P.: Z. phys. Chem. (Leipzig), angenommen.
- [22] ARMIT, J.W. und R. ROBINSON: J. Chem. Soc. 127 (1925), 1604.
- [23] JOHN, P. and H. SACHS: Calculating the Numbers of Perfect Matchings and of Spanning Trees, Pauling's Bond Orders, the Characteristic Polynomial, and the Eigenvectors of a Benzenoid System. In: Advances in the Theory of Benzenoid Hydrocarbons (GUTMAN, I. und S.J. CYVIN, Eds.), Topics in

Current Chemistry, No 153, Springer-Verlag Berlin .
Heidelberg, 1990, 145.

Nachsatz: Der Artikel war in der Z. physikal. Chem. (Leipzig)
eingereicht und am 22.02.1990 zum Druck angenommen worden. Mit
dem Jahr 1991 hat diese Zeitschrift ihr Erscheinen eingestellt.