

Graph-Theoretical Treatment of Aromatic Hydrocarbons IV^{**}:

IDENTIFIZIERUNG ZUSAMMENHÄNGENDER SCHLICHTER

GRAPHEN ALS POLYHEXES

Oskar E. Polansky und Ivan Gutman

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für

Kohlenforschung,

Stiftstr. 34-36, 4330 Mülheim a. d. Ruhr, BRD

und

Naturwissenschaftliche Fakultät,

Universität Kragujevac, Jugoslawien

(received: May 23, 1979)

Unter Benutzung der Wegematrizen $\underline{W}^{(\lambda)}$, $\lambda = 1, 2, 3, 4, 5, 6$, wird ein einfaches, zum EDV geeignetes Verfahren angegeben, mit welchem erkannt werden kann, ob ein gegebener zusammenhängender schlichter Graph G ein Polyhexes ist und somit den C-Graph eines benzenoiden Kohlenwasserstoffes der Bruttoformel C_aH_b darstellt.

^{**} Teil I, II und III: siehe [2-4].

In der vorausgehenden Notiz [1] wurden Ausdrücke für die Wegematrizen $\underline{W}^{(\lambda)}$, $\lambda = 1, 2, \dots, (m+1)$ schlichter Graphen, welche keine Kreise der Länge $1 \leq m$ enthalten, angegeben; die dort eingeführten Bezeichnungsweisen werden hier ohne neuerliche Erklärung benutzt. Das Ziel der vorliegenden Notiz ist zu zeigen, in welcher Weise diese Ausdrücke zur Identifizierung eines zusammenhängenden schlichten Graphen $\tilde{G}$ als Polyhexes bzw. Hexominoes benutzt werden kann. Derartige Graphen haben als C-Strukturgraphen kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe eine gewisse Bedeutung für die Chemie und wurden systematisch untersucht [2-4]. Sie besitzen außerdem einige interessante mathematische Eigenschaften [5-9].

Die als Polyhexes bezeichneten Graphen sind durch die folgenden Bedingungen gekennzeichnet:

(a) Alle Knoten sind von Grad 2 oder 3:

$$g_r \in \{2, 3\}. \quad (\underline{1})$$

(b) Alle Knoten von Grad 2 gehören nur einem Kreis der Länge 6, alle Knoten von Grad 3 mindestens zwei Kreisen der Länge 6 an.

(c) Die Taille des Graphen ist 6.

(d) Die zyklomatische Zahl, $Z(G)$, gibt die Anzahl der Kreise der Länge 6 an:

$$Z(G) = \gamma_6. \quad (\underline{2})$$

Die Bedingung (c) macht besonders deutlich, daß Gl. (4) aus [1] im Falle von Polyhexes für $l = 2, 3, 4, 5$ angewandt werden kann. Wenn $\tilde{G}$ ein Polyhexes ist muß daher gelten

$$w_{rr}^{(\lambda)} = 0 \quad (3)$$

für alle r und $\lambda = 3, 4, 5$. Ob diese Gleichung erfüllt wird kann mittels Gl. (4) aus [1], nämlich

$$\begin{aligned} \underline{w}^{(l+1)} &= \underline{A} \underline{w} - (\underline{G} - \underline{I}) \underline{w}^{(l-1)}; \\ \underline{w}^{(1)} &= \underline{A}; \\ \underline{w}^2 &= \underline{A}^2 - \underline{G} \end{aligned} \quad (4)$$

geprüft werden, indem sukzessive $l = 2, 3, 4$ gesetzt wird. Die für diese Werte von l nach (4) erhaltenen Matrizen müssen die Spur Null besitzen. Falls dies nicht zutrifft, kann $\tilde{G}$ kein Polyhexes sein.

Aus den Bedingungen (a) und (b) folgt, daß

$$w_{rr}^{(6)} > 0 \quad (5)$$

für alle r gilt, falls $\tilde{G}$ ein Polyhexes ist.

Die Beziehungen (3) und (5) stellen eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung dafür dar, daß $\tilde{G}$ ein Polyhexes ist.

Weitere Informationen werden aus der Diagonale der Wegematrix $\underline{w}^{(6)}$ und ihren Vergleich mit der Valenzmatrix $\underline{G}$ erhalten.

Die Diagonalelemente $\underline{W}_{rr}^{(6)}$ können nur die Werte 2, 4 oder 6 besitzen, je nach dem, ob der Knoten r einem (Situation I), zwei (Situation II) oder drei Kreisen (Situation III) der Länge 6 gleichzeitig angehört. In der folgenden Tabelle sind diese drei Situationen für den Knoten r zusammengestellt und angegeben, welchen Wert das dem Knoten r entsprechende Diagonalelement der Matrizen $\underline{G}$, $(\underline{G}-2\underline{I})$, $\underline{W}^{(6)}$, $(\underline{W}^{(6)}-\underline{G})$ und $(\underline{W}^{(6)}-2\underline{G})$ dann besitzt:

Situation des

Knoten r	I	II	III
$(\underline{G})_{rr}$	2	3	3
$(\underline{G}-2\underline{I})_{rr}$	0	1	1
$(\underline{W}^{(6)})_{rr}$	2	4	6
$(\underline{W}^{(6)}-\underline{G})_{rr}$	0	1	3
$(\underline{W}^{(6)}-2\underline{G})_{rr}$	-2	-2	0

Zahl der Knoten
dieser Situation
in $\underline{G}$

$\underline{b}$ $\underline{c}$ $\underline{d}$

Da $g_r \leq 3$ in (a) vorausgesetzt ist, kann der Knoten r nicht mehr als drei Kreisen der Länge 6 angehören.

Auf die in der Tabelle angegebenen Bedingungen kann geprüft werden durch Gl. (1) und

$$\underline{w}_{rr}^{(6)} \in \{2, 4, 6\} \quad (6)$$

$$[\underline{w}^{(6)} - \underline{g}]_{rr} \in \{0, 1, 3\} \quad (7)$$

Die Gln. (6) und (7) sind strenge Bedingungen, die weiter unten diskutiert werden.

Falls der Graph $\underline{G}$ die in (1), (2), (3), (6) und (7) gestellten Forderungen entspricht ist er ein Polyhexes; er stellt dann den C-Graphen eines kondensierten benzenoiden Systems dar.

Die Bruttoformel dieser Verbindung ergibt sich auf folgendem Weg:

Mit $\underline{b}$, $\underline{c}$ und $\underline{d}$ seien die Anzahlen der Knoten bezeichnet, welche sich in $\underline{G}$ in Situation I bzw. II bzw. III befinden. Ferner sei mit $\underline{a}$ die Gesamtzahl der Knoten von $\underline{G}$ bezeichnet; $\underline{a}$ ist aus der Dimension der Adjazenzmatrix bekannt. Selbstverständlich gilt

$$\underline{a} = \underline{b} + \underline{c} + \underline{d}. \quad (8)$$

Die Zahl der Knoten vom Grad 3 ist - wie die Tabelle zeigt - gegeben durch

$$(\underline{c} + \underline{d}) = \text{Spur}(\underline{G}-2\underline{I}) = \text{Spur } \underline{G} - 2a \quad (9)$$

und es folgt daher die Zahl der Knoten vom Grad 2 zu

$$\underline{b} = a - \text{Spur}(\underline{G}-2\underline{I}). \quad (10)$$

Da die Zahl der zweigrädigen Knoten des C-Graphen und die Zahl der H-Atome des kondensierten Aromaten einander gleich sind [2], erhält man durch (10) die Bruttoformel des kondensierten Aromaten $\text{C}_{\underline{a}}\text{H}_{\underline{b}}$. Von speziellem Interesse ist noch der Wert von $\underline{d}$, welcher die Zahl der Stellen von peri-Kondensation [2] angibt. Da aus (8) folgt $\underline{d} = a - (\underline{b} + \underline{c})$ ergibt sich aus der Tabelle unmittelbar

$$\underline{d} = a + \frac{1}{2} \text{Spur}(\underline{W}^{(6)} - 2\underline{G}). \quad (11)$$

Schließlich sei noch eine Beziehung zwischen den Spuren von $\underline{W}^{(6)}$ und $\underline{G}$ hergeleitet, welche als Kontrollbeziehung benutzt werden kann. Die Anwendung von Gl. (1) aus [1] auf Polyhexes führt zu

$$\text{Spur } \underline{W}^{(6)} = 12 \gamma_6 \quad (12)$$

Für γ_6 wird nach Gl. (10) aus [2] erhalten

$$\gamma_6 = \frac{1}{2} (\underline{c} + \underline{d}) + 1. \quad (13)$$

Mit (9) folgt somit

$$\text{Spur } \underline{W}^{(6)} = 12 + 6 \text{ Spur}(\underline{G} - 2\underline{I}). \quad (14)$$

Nun noch eine Bemerkung zu Beziehung (7) und Bedingung (b): Bei oberflächlicher Betrachtung scheint (6) nur diagnostizierenden Charakter zu besitzen; tatsächlich wirkt aber die Festlegung, daß die Knoten vom Grad 2 nur einem Kreis der Länge 6 angehören dürfen, selektierend. Der untenstehenden Graph $\underline{H}$, der 12 Knoten in insgesamt 3 Kreisen der Länge 6 angeordnet enthält, genügt der Bedingung (6) nicht und ist daher kein Polyhexes. Wie die Inspektion zeigt, erfüllt $\underline{H}$ die Bedingung (c) bzw. (3). Die Matrix $\underline{G}(\underline{H})$ hat die Form

$$\underline{G}(\underline{H}) = \text{diag } (2, 3, 2, 2, 2, 3, 3, 2, 2, 2, 3, 2); \quad (17)$$

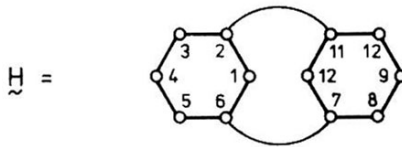
$\underline{H}$ erfüllt somit Bedingung (1). Die Diagonalelemente $\underline{W}_{rr}^{(6)}(\underline{H})$ können dem Graphen direkt entnommen werden. Die Knoten $\{1,2,6\}$ und $\{7,11,12\}$ gehören je 2 Kreisen der Länge 6 an u.zw. die drei erstgenannten den Kreisen $\{1,2,3,4,5,6\}$ und $\{1,2,11,12,7,6\}$, die drei letztgenannten den Kreisen $\{1,2,11,12,7,6\}$ und $\{7,8,9,10,11,12\}$; keiner der Knoten gehört 3 Kreisen der Länge 6 an; es folgt für $r = 1,2,3,\dots,12$ daher, daß $\underline{W}_{rr}^{(6)}(\underline{H})$ die folgenden Werte hat

$$4, 4, 2, 2, 2, 4, 4, 2, 2, 2, 4, 4;$$

$\tilde{H}$ erfüllt somit Bedingung (6). Da aber für $(\underline{W}^{(6)} - \underline{G})_{rr}$ in der gleichen Reihenfolge

2, 1, 0, 0, 0, 1, 1, 0, 0, 0, 1, 2

erhalten wird, erfüllt $\tilde{H}$ die Bedingung (7) nicht. Der Graph $\tilde{H}$



ist daher kein Polyhexes, der mit $\tilde{H}$ korrespondierende Kohlenwasserstoff $C_{12}H_8$ besitzt nicht benzenoide Struktur.

Gleiche Verhältnisse wie bei $\tilde{H}$ sind im folgenden Graphen $\tilde{J}$



gegeben, der zwei Kreise der Länge 6 mit zwei Kanten verknüpft, die in dem einen Kreis mit zwei benachbarten Knoten im anderen Kreis mit zwei maximal entfernten Knoten inzidieren, so daß durch die Verknüpfung ein dritter unabhängiger Kreis der Länge

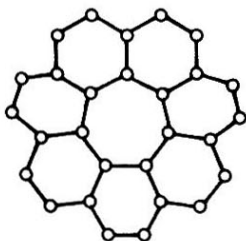
kreiert wird. Außerdem widerspricht $\tilde{J}$ der Bedingung (d).

Der dem Biphenylen $C_{12}H_8$ entsprechende Graph $\tilde{K}$ ist ebenfalls kein Polyhexes,

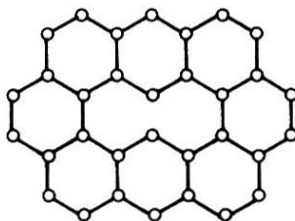


da er einen Kreis der Länge 4 enthält und somit die Bedingung (c) nicht erfüllt. Während $\tilde{H}$ und $\tilde{J}$ Gl. (14) befrieden, trifft dies für $\tilde{K}$ nicht zu.

Die Bedeutung der Bedingung (d) liegt darin, daß sie Strukturen wie die folgenden ausschließt

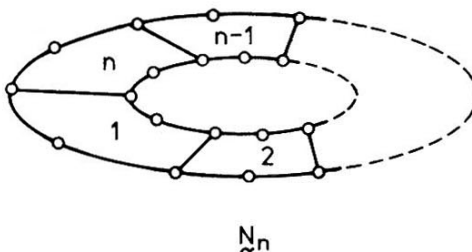


$\tilde{L}$



$\tilde{M}$

welche die Bedingungen (a), (b) und (c) erfüllen, Durch (d) wird auch die Klasse der folgenden Graphen $\{N_{\sim n} \mid n \geq 4\}$ ausgeschlossen, welche als ein Kranz von Sechsecken auf einem



Zylindermantel geometrisch realisiert werden könnten. Die ihnen entsprechenden chemischen Verbindungen sind nicht bekannt; dies ist im Hinblick auf die ungünstigen Faktoren, welche ihre Bildung beeinflussen, nicht verwunderlich. Ihre HMO-Eigenschaften wurden berechnet [10].

Die Prüfung, ob ein durch seine Adjazenzmatrix $\underline{A}$ gegebener Graph G die in (1), (2), (3), (6), (7) und (14) angegebenen Bedingungen erfüllt und somit ein Polyhexes ist, sollte durch eine EDV-Programm vorgenommen werden können.

Ob die Bedingung (d) bzw. die ihre entsprechende Gl. (2) zur Identifizierung einer benzenoiden Struktur benutzt wird oder nicht, ist zur Zeit eine akademische Frage, da die durch

(d) ausgeschlossenen Strukturen wie $\underline{L}$, $\underline{M}$, und $\underline{N}$ nicht realisiert sind. Die einzige bis jetzt bekannte Verbindung dieser Art ist der vor einiger Zeiten dargestellte Kekulen [11]. Ein Verfahren, das nur von den Gln. (1), (3), (6), (7) und (14) Gebrauch macht, wäre ohne weitere Modifikationen ausführbar.

Wir danken Frau I. Schneider für die Ausführung der Zeichnungen und Frl. T. Jungmann für die Herstellung des Manuskripts.

- [1] O. E. Polansky und I. Gutman,
vorangegangene Arbeit.
- [2] O. E. Polansky und D. H. Rouvray,
Match 2, 63 (1976).
- [3] O. E. Polansky und D. H. Rouvray,
Match 2, 91 (1976).
- [4] O. E. Polansky und D. H. Rouvray,
Match 3, 97 (1977).
- [5] M. Gordon und W. H. T. Davison,
J. Chem. Phys. 20, 428 (1952).
- [6] T. F. Yen,
Theoret. Chim. Acta 20, 399 (1971).
- [7] D. Cvetković, I. Gutman und N. Trinajstić,
J. Chem. Phys. 61, 2700 (1974).
- [8] H. Hosoya und T. Yamaguchi,
Tetrahedron Letters, 4659 (1975).
- [9] I. Gutman,
Theoret. Chim. Acta 45, 309 (1977).
- [10] G. Derflinger und H. Sofer,
Mh. Chem. 99, 1866 (1968).
- [11] F. Diederich und H. A. Staab,
Angew. Chem. 90, 383 (1978).