

Über die Fehleinschätzung der Theorie,

eine Stellungnahme zur Kritik in den vorangehenden Beiträgen von H. Keller, E. Langer, H. Lehner und G. Derflinger*

Misinterpretation of Theory,

a Comment on the Criticism in the Preceding Contributions by H. Keller, E. Langer, H. Lehner and G. Derflinger*

Ernst Ruch

Institut für Quantenchemie der Freien Universität Berlin, Holbeinstraße 48, D-1000 Berlin 45, Federal Republic of Germany

Fünf fortlaufende Beiträge von mehreren Autoren mit dem gemeinsamen Obertitel "Zur Theorie der Chiralitätsfunktionen" [1–5] lassen eine engagierte Aktivität im Sinne einer Weiterentwicklung oder Nutzung der angesprochenen Theorie vermuten. Diese Annahme ist falsch; denn die beiden hier abgedruckten Mitteilungen [4] und [5] der Damen und Herren H. Keller, E. Langer, H. Lehner und G. Derflinger repräsentieren ausschließlich Kritik an dem Sinn und der Relevanz dessen, was sie zum Thema anhaltender Anstrengungen gemacht haben. Wenn man die Begriffskonfusion in der Argumentation der Autoren akzeptiert, läßt sich der Beweis führen, daß jede physikalische Theorie barer Unsinn ist; es fällt schwer, die vorgebrachten Argumente zum Anlaß nützlicher Erklärungen zu machen.

Die kritisierte Theorie – wir wollen sie im folgenden Q-Theorie nennen – ist 1970 in einem Aufsatz dieser Zeitschrift vorgestellt [6] und von H. Keller, C. Krieger, E. Langer, H. Lehner und G. Derflinger zunächst ohne Kritik und mit dem Argument der Notwendigkeit einer Popularisierung nach ihrem Geschmack noch einmal aufbereitet worden [1]. Entsprechend unserem Vorschlag, experimentelle Daten über optische Aktivität halbempirisch mit Funktionen zu beschreiben, die aus den Ansätzen der Q-Theorie durch Reduktion auf eine möglichst einfache mathematische Form entstehen [6, 7], und nach dem Muster entsprechender Untersuchungen bei Allen-, Spiran- und Methanderivaten [8–11] werden in [2] und [3] ORD- und CD-Daten von Cyclophanderivaten diskutiert. Es ist interessant zu erfahren, daß die Beschreibung im Falle der Cyclophanderivate unzureichend ist, während die Erfahrung bei Allen- und Spiranderivaten aus-

* H. Keller, E. Langer, H. Lehner und G. Derflinger: Zur Theorie der Chiralitätsfunktionen, IV. Über die Problematik quantitativer Aussagen, und G. Derflinger und H. Keller: Zur Theorie der Chiralitätsfunktionen, V. Zum Konzept der qualitativen Vollständigkeit – eine Kritik.

gezeichnet und bei Methanderivaten befriedigend waren. Dieses Resultat liegt im Erwartungsbereich von Formeln, die aus allgemeingültigen Ansätzen durch drastische Zusatzhypothesen entstehen.

Die Q-Theorie gibt Gesichtspunkte für eine Hierarchie von Vereinfachungen verschiedener Art und variierenden Umfangs, und sie liefert einfache Kriterien, um die Zulässigkeit vereinfachender Hypothesen für jede Klasse gegebenenfalls experimentell zu testen. Leider nutzen die Autoren nicht die Gelegenheit, ihre experimentelle Erfahrung in diesem Sinne nutzbar zu machen, sondern konzentrieren sich in zwei weiteren Beiträgen auf Kritik [4, 5]. Es liegt an der Art dieser Kritik, daß sich die nochmalige Lektüre von [6] als Antwort empfiehlt, aber am Erscheinen in der gleichen Zeitschrift, daß dies als nicht ausreichend abgestempelt ist. Wir ergänzen daher durch Erinnerungen an Grundprinzipien der theoretischen Physik und Hinweise auf Konsequenzen in der Q-Theorie, hoffend, daß damit den Autoren der hier abgedruckten Beiträge und verunsicherten Lesern geholfen werden kann.

Schon in der Zusammenfassung von [4] deuten sich begriffliche Schwierigkeiten der Verfasser an, und bereits im ersten Abschnitt mit der Überschrift "Allgemeine Bemerkungen" wird man mit einer totalen Fehleinschätzung des Modellcharakters der Q-Theorie konfrontiert. Der Aufbau von Molekülen aus einem achiralen Gerüst und daran geknüpften Liganden ist *nicht* – wie die Autoren meinen – eine "anfechtbare" Modellhypothese der Q-Theorie, sondern eine Interpretation, die für alle zur Diskussion stehenden Molekülklassen ohne Einschränkung erlaubt ist. Die Q-Theorie setzt *nicht* voraus, daß Gerüst und Liganden isolierbar sind, und sie schließt *nicht* aus, daß Gerüst und Liganden in den verschiedenen Verbindungen individuellen Deformationen unterworfen sind (vgl. [12]). Die Bedenken der Autoren richten sich also gegen eine Einschränkung, die tatsächlich gar nicht vorgenommen ist. Der Modellcharakter der Q-Theorie besteht in einer Symmetriehypothese für Moleküle von Derivaten achiraler Stammverbindungen, die durch das Konzept "Standardderivat" erklärt ist. In einem Reviewartikel [12] wurde dieses Konzept eingehend besprochen und gezeigt, daß es nicht nur die charakteristischen Züge von Molekülklassen bestimmt, sondern auch die Realität bei Molekülen mit geeigneten Liganden meist ohne idealisierende Einschränkung bezeichnet.

Selbst wenn es Standardderivate in der Natur nicht gäbe, müßte eine Theorie, die sich zur Aufgabe stellt, charakteristische Erscheinungen der Chiralität bei Derivaten achiraler Stammverbindungen zu erklären und zu entdecken, von diesem Modellkonzept ausgehen. Nicht nur Analogieschlüsse innerhalb einer Klasse und der Vergleich zwischen verschiedenen Klassen, sondern auch das Verständnis für Abweichungen von dem, was als die Regel anzusehen ist, müssen sich am typischen Modell für den klassenspezifischen Normalfall orientieren. Standardderivate kennzeichnen diesen Normalfall und gleichzeitig den Idealfall im Sinne der mathematischen Behandlung. Die Tatsache, daß das Konzept auch der Realität in vielen Molekülen entspricht, ist ein zusätzlicher glücklicher Umstand, der weder zur Rechtfertigung der Theorie erforderlich noch als Kriterium für ihre Nützlichkeit entscheidend ist.

Der Sinn einer physikalischen Theorie und Kriterien für ihre Relevanz sind in [4] am Beispiel der Q-Theorie ad absurdum geführt. In [5] wird das Konzept der qualitativen Vollständigkeit mit Argumenten aus dem Bereich des Quantitativen attackiert. Es ist ein rührender Zug der Kritik in beiden Publikationen, daß neben der lapidaren Aufstellung unwahrer Behauptungen Argumente gegen den Wert der Q-Theorie meist unter Berufung auf Phänomene vorgebracht werden, deren Entdeckung zu den Leistungen eben dieser Theorie gehören. Die Argumentation der Autoren lebt von einer fatalen Konfusion der Begriffe “qualitativ” und “quantitativ”. Man muß das Kapitel mit der Überschrift “Die algebraische Theorie” in [4] gelesen haben, um einzusehen, daß die folgenden Feststellungen nicht überflüssig sind:

Qualitative Züge einer physikalischen Theorie betreffen die Struktur des beschriebenen Phänomens und der verwendeten Mathematik. Sie sind bezeichnend für die Modellhypothese und ihr Verhältnis zur Wirklichkeit. Konsequenzen dessen, was man in eine physikalische Theorie an Forderungen und Ideen hineinsteckt, sind das Resultat formaler Umformungen und können vom Standpunkt des naiven Beobachters überraschende Einsichten von entscheidendem Wert liefern. Diese Einsichten präsentieren sich in Form qualitativer Aussagen, die exakt und im allgemeinen experimentell nachprüfbar sind. Im Gegensatz zu den qualitativen Aussagen sind die quantitativen meist nur näherungsweise gültig und können mit steigendem Aufwand entsprechend verbessert werden. Anstrengungen in dieser Richtung sind nur sinnvoll in einem Rahmen, der durch die qualitativen Eigenschaften der Theorie bestimmt ist. Für den verbreiteten Irrtum, daß qualitative Aussagen nicht viel taugen, weil sie nicht quantitativ sind, sind die Darlegungen der Autoren von [4] und [5] ein bedeutendes Manifest. Wie falsch diese Vorstellung ist, geht allein aus der zentralen Rolle der irreduziblen Darstellung in der Physik oder allgemein aus der Bedeutung der Klassifikation, z.B. der Bildung adäquater Begriffe bei einer theoretischen Analyse, hervor.

Die Q-Theorie ist etwa das Gegenteil von dem, was in [4] behauptet wird; nämlich eine Theorie mit mathematischen Ideen, auf Mathematik gegründeten physikalischen Begriffsbildungen und einer Fülle von nichttrivialen und experimentell nachprüfbaren Konsequenzen im Bereich des Qualitativen und Quantitativen. Die Berechtigung zu dieser Behauptung entnimmt man aus [6] oder einem weniger mathematisch angelegten Reviewartikel [13]. Der folgende Hinweis kann wegen der gebotenen Kürze kein Ersatz für diese Lektüre sein.

a) Die Q-Theorie hat die Systematik der Derivate von achiralen Stammverbindungen unter dem Aspekt der Chiralität zum Thema und löst dieses Problem einer Strukturanalyse mit den Mitteln der Darstellungstheorie. Die von der sogenannten Chiralitätsdarstellung regulär induzierte Darstellung der symmetrischen Gruppe \mathfrak{S}_n liefert das gewünschte Verständnis. Die Information wird unter Verwendung von Young-Diagrammen in einer leicht lesbaren Form präsentiert. Der Diagrammverband – ein neues mathematisches Strukturkonzept für Diagramme – erlaubt eine sinngemäße Definition des Begriffs “Mischungscharakter des Ligandensystems” und damit eine völlige Übersicht über den Zusammenhang zwischen der Chiralität und der Artenzusammensetzung des

Ligandensystems bei Derivaten. Statt zahlreiche Theoreme zu zitieren, sei an eine typische Aussage erinnert: Die Anzahl von chiralen Isomeren in einer Molekülklasse mit einem beliebigen achiralen Gerüst wächst oder nimmt zumindest nicht ab, wenn der Mischungscharakter des Ligandensystems zunimmt. Struktureinsichten in das Chiralitätsphänomen bei Derivaten erfordern fast ausnahmslos die Grundlagen und Begriffsbildungen der Q-Theorie.

b) Die Q-Theorie liefert den Begriff der qualitativ vollständigen Beschreibung pseudoskalarer Erscheinungen bei Standardderivaten und die Konstruktionsmerkmale entsprechender Ansätze. Die Beiträge von den einzelnen Komponenten eines qualitativ vollständigen Ansatzes sind experimentell isolierbar, und sie sind das Mittel, um bei Derivaten mit verschiedenen Ligandenpartitionen und Derivaten mit verschiedenen Gerüsten Analogien und grundsätzliche Unterschiede im Verhalten gegenüber pseudoskalaren Messungen zu verstehen und für die Diskussion experimenteller Daten nutzbar zu machen.

c) Die Q-Theorie gibt Informationen für Chiralitätsfunktionen vom QP- und QS-Typ, die für jede Molekülklasse unmittelbar aus den Young-Diagrammen abzulesen sind, und sie enthält experimentell realisierbare Kriterien zur Beurteilung der Güte von Näherungen.

Das Kapitel "Die Näherungsansätze" in [4] bleibt unter dem Niveau einer Fehlleistung, die mit einem vertretbaren Aufwand korrigierbar ist. Wir betonen – mit Bezug auf dieses Kapitel – noch einmal den Vorzug von physikalisch nicht präjudizierten Parametern im semiempirischen Polynomansatz, den Erfolg dieser Methode bei Allenderivaten [8, 9], den heuristischen Wert des Prinzips mathematischer Einfachheit, die Vielzahl von experimentell prüfbar und von den Näherungsansätzen völlig unabhängigen Aussagen der Q-Theorie und schließlich die Berechtigung, unabhängige Reihenentwicklungen nach verschiedenen Parametern im Sinne einer ersten Näherung auf die jeweils niedrigsten nichtverschwindenden Glieder zu beschränken. Die beiden von uns vorgeschlagenen Funktionstypen erster und zweiter Art (QP- und QS-Funktionen) erfüllen einen dreifachen Zweck.

1) QP- und QS-Funktionen bieten die Möglichkeit, mit einfachen Rechnungen alle Theoreme der allgemeinen Theorie zu verifizieren. Die vorgeschlagenen Ansätze erfüllen daher einen didaktischen Zweck.

2) QP- und QS-Funktionen repräsentieren eine Strukturinformation, die für die Beurteilung oder Aufstellung von theoretischen Ansätzen zu speziellen Phänomenen – also z.B. der optischen Aktivität – und für die Durchführung entsprechender Rechnungen von großem Nutzen ist (vgl. [14] und [15]).

3) Die beiden Ansätze und eventuell nötige Ergänzungen durch höhere Glieder in der Entwicklung eignen sich zur semiempirischen Bestimmung experimenteller Daten (vgl. die Artikel [8–11]).

Unter der Überschrift "Qualitative Aussagen" findet man in [4] ein Referat über Chiralitätszahlen und ihre Darstellung in Young-Diagrammen, einen in [6]

publizierten Sachverhalt, der entscheidend mit den dort entwickelten Begriffen verbunden ist, die Autoren von [4] aber zu der Behauptung veranlaßt, daß dazu die Q-Theorie nicht nötig sei. Wir überlassen die Stilfrage dem Geschmack des Lesers.

Die vorläufig letzte Mitteilung [5] aus der fraglichen Serie (eine weitere wird in [4] angedroht) präsentiert Resultate der Q-Theorie als Argumente gegen ihr Kernstück, den Begriff der qualitativen Vollständigkeit.

Als qualitativ vollständig wird ein Ansatz zur Beschreibung pseudoskalarer Eigenschaften von Derivaten sinnvollerweise dann bezeichnet, wenn alle Besonderheiten im Bau von Derivaten erfaßt sind, die Chiralität verursachen. Diese Forderung beinhaltet insbesondere, daß der Ansatz nicht für chirale Derivate mit einer speziellen Ligandenpartition verschwindet und brauchbar bleibt, wenn die Gerüstsymmetrie der Stammverbindung erhöht wird. Die mathematisch exakte Formulierung dieses Sachverhaltes führt zu dem Kriterium der unter a) erwähnten regulären Induktion.

Ein wesentlicher Erfolg der Q-Theorie gründet sich auf die Interpretation von Gruppenalgebra-Elementen der symmetrischen Gruppe durch Isomerengemische einer jeweils zugeordneten Struktur. Ein Ansatz ist demzufolge qualitativ vollständig, wenn es keine nichtrazemischen Isomerengemische gibt, für die der Funktionswert unabhängig von der speziellen Ligandenart Null ist. In einem Reviewartikel [13] sind zahlreiche und überzeugende Beispiele diskutiert, die den Wert des Konzepts der qualitativen Vollständigkeit auch für den Laien verständlich machen. Es ist absurd, diesem Konzept Allgemeingültigkeit abzusprechen.

Im Gegensatz zur Rolle der Isomerengemische als Kriterium für die qualitative Vollständigkeit eignen sich nichtrazemische Nichtisomerengemische zur Beurteilung der quantitativen Brauchbarkeit von Chiralitätsfunktionen. Dieses Phänomen haben wir bei Methanderivaten [11, 14] besprochen und in einem Gespräch den Autoren von [1–5] als quantitatives Kriterium für ihre Zwecke empfohlen. Es verwundert, wenn man die Nichtisomerengemische in Artikel [5] als Anlaß zu einer Kritik gegen die qualitative Vollständigkeit neu entdeckt findet. Man kann zeigen¹ – und darin würde ein positiver Beitrag zur Q-Theorie bestehen – daß sich nichtrazemische Nichtisomerengemische allgemein dazu eignen, Stufen in der Hierarchie von Vereinfachungen bei Chiralitätsfunktionen mit Rücksicht auf quantitative Erfordernisse zu beurteilen. Die qualitative Vollständigkeit wird von der Güte solcher Approximationen nicht berührt.

Aktivitäten im Bereich des Experimentellen und an der Weiterentwicklung der Theorie sind erwünscht. Die Publikationen [1–5] enthalten interessante erste Informationen über die Eignung stark vereinfachter Chiralitätsfunktionen zur Beschreibung experimenteller Daten an einer diesbezüglich noch nicht untersuchten Molekülklasse; sie sind aber, was das theoretische Beiwerk anbetrifft, eine unerfreuliche Belastung der Literatur. Eine Bereicherung der Theorie setzt

¹ Die Publikation einer entsprechenden Arbeit ist beabsichtigt.

mehr voraus als einen Report über den Stand der Dinge oder die Durchführung trivialer Rechnungen nach abgehandelten Methoden und konstruktive Kritik mehr als eine Dokumentation von Mißverständnissen.

References

1. Keller, H., Krieger, Ch., Langer, E., Lehner, H., Derflinger, G.: J. Mol. Struct. **40**, 279 (1977)
2. Keller, H., Krieger, Ch., Langer, E., Lehner, H., Derflinger, G.: Liebigs Ann. Chem. 1296 (1977)
3. Keller, H., Krieger, Ch., Langer, E., Lehner, H., Derflinger, G.: Tetrahedron, in press
4. Keller, H., Langer, E., Lehner, E., Derflinger, G.: Theoret. Chim. Acta (Berl.), in press
5. Derflinger, G., Keller, H.: Theoret. Chim. Acta (Berl.), in press
6. Ruch, E., Schönhofer, A.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **19**, 225 (1970)
7. Ruch, E., Schönhofer, A.: Theoret. Chim. Act. Chim. Acta (Berl.) **10**, 91 (1968)
8. Ruch, E., Runge, W., Kresze, G.: Angew. Chem. **85**, 10 (1973); Angew. Chem. Intern. Ed. **12**, 20 (1973)
9. Runge, W., Kresze, G.: J. Am. Chem. Soc. **99**, 5597 (1977)
10. Neudeck, H., Schlögl, K.: Chem. Ber. **110**, 2624 (1977)
11. Richter, W. J., Richter, B., Ruch, E.: Angew. Chem. **85**, 21 (1973); Angew. Chem. Intern. Ed. **12**, 30 (1973)
12. Ruch, E.: Angew. Chem. **89**, 67 (1977); Angew. Chem. Intern. Ed. **16**, 65 (1977)
13. Ruch, E.: Angew. Chem., in press
14. Haase, D., Ruch, E.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **29**, 189 (1973)
15. Haase, D., Ruch, E.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **29**, 247 (1973)

Eingegangen 28. März 1978