

Über topologische Räume, welche kovalenten Verbindungen zugeordnet werden können, und ihre Bedeutung für die Chemie

Oskar E. Polansky

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, 4330 Mülheim a. d. Ruhr

Z. Naturforsch. **41a**, 560–566 (1986); eingegangen am 16. Dezember 1985

Herrn Professor J. Brandmüller zum 65. Geburtstag gewidmet

On Topological Spaces Associated with Covalent Compounds and Their Meaning for Chemistry

Using Hausdorff's neighbourhood axioms, topological spaces associated with molecular graphs are derived. Their meaning for chemistry is illustrated by topological charge stabilization and the topological effect on MO (TEMO). Finally the role of molecular topology with regard to chemical structure is discussed.

Key words: Topological Spaces of Molecules, Topological Effect on MO (TEMO), Molecular Graphs, Molecular Topology.

1. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten haben topologische Betrachtungen in stetig steigendem Maße Eingang in die Chemie gefunden [1], wobei unterschiedliche formale Gesichtspunkte eine Rolle spielen. Bei den Katenanen, Rotaxanen und Knoten [2, 3], aber auch bei den Möbius-Strips [4] steht die Einbettung eines Moleküls in dem dreidimensionalen Euklidischen Raum im Vordergrund: Während das Bindungsgerüst fast aller kovalenten Verbindungen auf der Oberfläche einer Kugel ohne Bindungskreuzung abgebildet werden kann, ist dies bei Katenanen, Rotaxanen und Knoten nur auf einer Torusfläche, bei den Möbius-Strips nur auf einem Möbiusband möglich. Ein völlig anderer Gesichtspunkt, nämlich der einer topologischen Analyse der Elektronendichtheitfunktion führt zu einer topologischen Theorie der Molekülstruktur [5], während eine ähnliche Analyse der Energiehyperflächen eine Topologie chemischer Reaktionen [6] ergibt. Eine Reihe weiterer Beispiele findet sich in [1], unter anderem auch solche, welche sich unter dem Begriff Molekular-Topologie zu einer größeren Gruppe vereinigen lassen.

Molekular-topologische Betrachtungen gehen in der Regel von der Konstitution der Verbindung aus. Sieht man von der Natur der Atome ab, so kann jeder kovalenten Verbindung ein schlichter Graph

[7] zugeordnet werden, den man als den Molekülgraphen dieser Verbindung bezeichnet. In ihm sind die Atome durch kleine Kreise, die sogenannten Knoten dargestellt; zwei Knoten sind dann und nur dann durch eine als Kante bezeichnete Linie verbunden, wenn zwischen den entsprechenden Atomen eine chemische Bindung besteht. Durch die Molekülgraphen wird die Topologie des Moleküls beschrieben [8].

Wie wir zeigen werden, kann auf dieser Grundlage jeder kovalenten Verbindung ein topologischer Raum zugeordnet werden. Im Gegensatz zu [9] benutzen wir hierfür den Umgebungs-Formalismus [10, 11]. Als Vorbereitung hierfür werden im nächsten Abschnitt die metrischen Eigenschaften von Molekülgraphen rekapituliert, während zum Schluß der Mitteilung einige Problemstellungen skizziert werden, die sich aus der Zuordnung von topologischen Räumen zu chemischen Verbindungen ergeben.

2. Metrische Eigenschaften von Molekülgraphen

Molekülgraphen sind zusammenhängende schlichte Graphen und besitzen daher auch deren metrische Eigenschaften [7], welche hier kurz zusammengefaßt seien.

Es bezeichne G den Molekülgraphen einer gegebenen kovalenten Verbindung. Die Menge seiner Knoten sei mit V , die Menge seiner Kanten mit E

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. E. Polansky,
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Stiftstraße 34–36,
D-4330 Mülheim a. d. Ruhr.

0340-4811 / 86 / 0300-0560 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

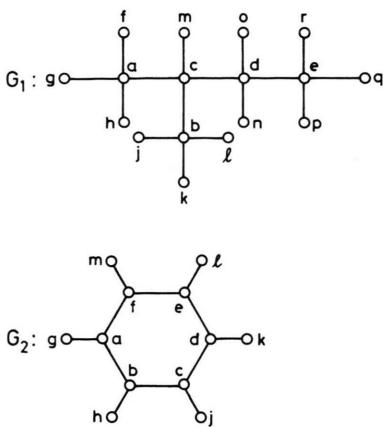


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



bezeichnet; daß G durch diese beiden Mengen eindeutig bestimmt ist, wird durch $G = [V, E]$ ausgedrückt. Die nachstehenden Graphen $G_1 = [V_1, E_1]$ und $G_2 = [V_2, E_2]$ sind die Molekülgraphen von i-Pentan bzw. Benzol. Die Knoten dieser Graphen sind mit den Buchstaben a bis r bzw. a bis m bezeichnet. Dementsprechend sind die Knoten- und Kantenmengen von z. B. G_2 wie folgt:

$$V_2 = \{a, b, c, \dots, k, l, m\};$$

$$E_2 = \{(a, b), (a, f), (a, g), \dots, (e, f), (e, l), (f, m)\}.$$

Zwei durch eine Kante verbundene Knoten werden als benachbart bezeichnet und die Endknoten der betreffenden Kante genannt; z. B. sind in G_1 die Knoten a und c die Endknoten der Kante (a, c).

Eine Folge paarweise benachbarter Knoten, zusammen mit den sie verbindenden Kanten, in welcher jeder Knoten höchstens einmal vorkommt, heißt Weg; so führt z. B. in G_2 ein Weg von a nach c über den Knoten b, ein anderer Weg über die Knoten f, e und d. Die Zahl der Kanten, welche zu einem Weg gehören, gibt seine Länge an; so hat der Weg $W_1(a, b, c) \in G_2$ die Länge 2, der andere Weg $W_2(a, f, e, d, c) \in G_2$ jedoch die Länge 4. Die Länge des kürzesten Weges zwischen zwei Knoten nennt man die Distanz dieser Knoten; so beträgt z. B. die Distanz der Knoten a und c von G_2 genau $d(a, c | G_2) = 2$, da dies die Länge des Weges $W_1(a, b, c) \in G_2$ und dieser der kürzeste Weg zwischen den beiden Knoten ist.

Wie man leicht anhand der als Beispiele gegebenen Graphen G_1 und G_2 verifizieren kann, erfüllen die so definierten Distanzen die Axiome der Metrik,

nämlich:

$$[M1] d(x, y | G) = 0 \text{ dann und nur dann, wenn } x = y;$$

$$[M2] d(x, y | G) = d(y, x | G);$$

$$[M3] d(x, z | G) \leq d(x, y | G) + d(y, z | G).$$

Es ist also der Knotenmenge V eines Molekülgraphen G eine Metrik aufgeprägt; da die von Null verschiedenen Distanzen nur ganzzahlige Werte annehmen können, ist die der Knotenmenge V aufgeprägte Metrik diskret.

Obgleich die Metrik über der Knotenmenge des Molekülgraphen definiert ist, hängen die Distanzen von der Kantenmenge ab. Wäre in G_2 die Kante (a, b) nicht enthalten – ein so abgeänderter Molekülgraph würde die Konstitution von 1,4-Dicyanobutadien wiedergeben –, dann gäbe es zwischen a und c nur den Weg $W_2(a, f, e, d, c)$, dessen Länge 4 beträgt.

Da eine Menge zusammen mit einer ihr aufgeprägten Metrik einen metrischen Raum bildet, kann jedem Molekülgraphen ein solcher metrischer Raum zugeordnet werden. Aus diesem Umstand läßt sich bereits schließen, daß jedem Molekülgraphen auch ein topologischer Raum zugeordnet werden kann, nämlich jener, dessen topologische Struktur durch die Metrik induziert wird.

3. Topologische Räume

Ist $p \in V$ ein Knoten des Molekülgraphen G und $\varepsilon > 0$, so heißt die Untermenge von V

$$U_\varepsilon(p) = \{x \mid d(x, p | G) < \varepsilon\} \quad (1)$$

eine Kugelumgebung von p mit dem Radius ε . Im Hinblick auf die über dem Molekülgraphen definierte diskrete Metrik kann ε auf ganzzahlige Werte beschränkt werden.

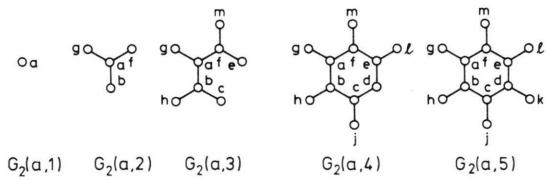
Es ist leicht einzusehen, daß

$$U_1(p) = \{p\} \quad (2)$$

gilt, da $d(x, p | G) < 1$ nur mit $d(x, p | G) = 0$ vereinbar ist, wofür dann $p = x$ aus [M1] folgt. Man kann dies in Worten wie folgt ausdrücken: Die 1-Umgebung eines Knoten von G wird von diesem allein gebildet. In ähnlicher Weise kann man sich davon überzeugen, daß die 2-Umgebung eines Knoten aus diesem selbst und allen seinen Nachbarn besteht; so ist z. B. in G_2 die 2-Umgebung des Knoten

c die Untermenge $\{c, b, d, j\}$. Die 3-Umgebung eines Knoten besteht aus diesem, seinen Nachbarn und dessen Nachbarn; usw.

Wie diese Überlegung zeigt, ist keine Kugelumgebung eines Knoten leer, sondern enthält zumindest diesen Knoten selbst. Ferner erweisen sich die Kugelumgebungen $U_\varepsilon(p)$ als diejenigen Teilmengen der Knotenmenge V , welche die Knotenmenge bestimmter zusammenhängender Teilgraphen $G(p, \varepsilon) \subset G$ des Molekülgraphen G darstellen. Zur Verdeutlichung des Gesagten sind nachstehend die für den Knoten a in G_2 auf diese Weise sich ergebenden Teilgraphen $G_2(a, \varepsilon)$ angegeben.



Offensichtlich gilt $G_2(a, 5) = G_2$. Diese Beobachtung lässt sich wie folgt verallgemeinern: Für jeden Knoten p eines endlichen Molekülgraphen G gibt es einen endlichen Wert von ε , für welchen die Kugelumgebung $U_\varepsilon(p)$ mit der Knotenmenge V von G übereinstimmt; es gilt also $U_\varepsilon(p) = V$ für genügend großes ε und endliches $|V|$.

Eine Untermenge $U(p)$ der Knotenmenge V heißt eine Umgebung von p , wenn sie eine Kugelumgebung von p enthält: $U_\varepsilon(p) \subset U(p) \subset V$. Da, wie oben gezeigt wurde, keine Kugelumgebung leer ist, kann auch keine Umgebung $U(p)$ leer sein.

Infolge von Gl. (2) kann im Falle von Molekülgraphen eine Umgebung $U(p)$ von p auch wie folgt definiert werden: Jede Untermenge von V , welche den Knoten p enthält, ist eine Umgebung $U(p)$ von p . Daraus folgt weiter, daß jede Untermenge von V eine Umgebung ihrer Knoten ist und schließlich ist somit auch V selbst eine Umgebung für jeden Knoten von G .

Während die Kugelumgebungen stets die Knotenmengen zusammenhängender Teilgraphen von G darstellen, trifft dies für die Umgebungen $U(p)$ nicht immer zu. So sind z.B. die Untermengen $\{a, b, c, f, g\} \subset V_2$ und $\{a, b, d, f, g\} \subset V_2$ Umgebungen des Knoten a in G_2 , da sie beide die Kugelumgebung $U_2(a) = \{a, b, c, f, g\}$ enthalten; der die Knoten $\{a, b, c, f, g\}$ umfassende Teilgraph von G_2 ist zusammenhängend, während der über den Knoten

$\{a, b, d, f, g\}$ errichtete Teilgraph von G_2 aus zwei Komponenten besteht, nämlich $G_2(a, 2)$ und $G_2(d, 1)$.

Faßt man alle Umgebungen von p zu einem System $\underline{U}(p)$ von Teilmengen von V zusammen, so genügt dieses System den folgenden Axiomen:

- [U 1] Es gilt $p \in U$ für jede Umgebung $U \in \underline{U}(p)$.
- [U 2] Wenn $U \in \underline{U}(p)$ eine Umgebung von p und $U' \supset U$ eine Obermenge von U ist, dann ist auch U' eine Umgebung von p ; $U' \in \underline{U}(p)$.
- [U 3] Sind $U', U'' \in \underline{U}(p)$ zwei Umgebungen von p , so ist auch ihr Durchschnitt eine Umgebung von p ; $U' \cap U'' \in \underline{U}(p)$.
- [U 4] Zu jeder Umgebung $U \in \underline{U}(p)$ von p gibt es eine Umgebung $U' \in \underline{U}(p)$, so daß für alle Knoten $y \in U'$ die Umgebung U zugleich eine Umgebung von y ist: $U \in \underline{U}(y)$ für alle $y \in U'$.

Aus der Definition der Umgebungen folgt unmittelbar, daß sie den Axiomen [U 1] und [U 2] genügen. Die Erfüllung von [U 3] ist auf folgende Weise gesichert: Da U' und U'' Umgebungen von p sind, gilt definitionsgemäß $p \in U'$ und $p \in U''$; es muß daher p auch zum Durchschnitt der beiden Mengen gehören, $p \in U' \cap U''$, wodurch dieser als eine Umgebung von p ausgewiesen ist: $U' \cap U'' \in \underline{U}(p)$. Da, wie oben bereits festgestellt wurde, jede Untermenge von V eine Umgebung für jeden zu ihr gehörenden Knoten darstellt, ist auch die Erfüllung des Axioms [U 4] gesichert. Offensichtlich ist U' eine beliebige Untermenge von U und U ist dann definitionsgemäß auch eine Umgebung für jeden zu U' gehörenden Knoten.

Wie leicht einzusehen ist, kann für jeden Knoten des Molekülgraphen ein solches System von Umgebungen errichtet werden. Nun ist aber eine Topologie \underline{T} über eine Menge V unter anderem auch dadurch definiert, daß jedem Element p von V ein System $\underline{U}(p)$ von Umgebungen von p zugeordnet ist, welches die Axiome [U 1] bis [U 4] erfüllt. Es ist daher über der Knotenmenge eines jeden Molekülgraphen G eine topologische Struktur $\underline{T}(G)$ definiert. Da man aber ferner eine Menge V zusammen mit der über ihr definierten Topologie \underline{T} einen topologischen Raum nennt, kann man jedem Molekülgraphen G einen auf diese Weise definierten topologischen Raum zuordnen, welcher, ohne Konfusion befürchten zu müssen, ebenfalls mit $\underline{T}(G)$ bezeichnet wird.

Die Axiome [U 1] bis [U 4] gehen auf Hausdorff [12] zurück. Die Erstellung der Umgebungssysteme $\underline{U}(p)$ setzt die Definition von Kugelumgebungen voraus. Diese ist jedoch, wie Gl. (1) zeigt, nur dann möglich, wenn über der Menge, welche dem topologischen Raum zugrunde liegt, Distanzen definiert sind, d.h. dieser Menge eine Metrik aufgeprägt ist, mit welcher zusammen sie bereits einen metrischen Raum bildet. Der Hausdorffsche Umgebungsformalismus für die Definition einer topologischen Struktur ist daher nicht auf Mengen anwendbar, welchen keine Metrik aufgeprägt werden kann. Bei solchen Mengen kann man sich eines anderen allgemein anwendbaren Formalismus bedienen, nämlich den der offenen Teilmengen [10, 11]. Mit Hilfe dieser Methode wurden bereits topologische Räume Molekülgraphen zugeordnet [9]. Die offenen Teilmengen werden aus transitiv orientierten Graphen hergeleitet. Wenn der betrachtete Molekülgraph G alternierend ist, so kann er in ein Paar transitiv orientierter Graphen zerlegt werden; ist G aber nicht-alternierend, so muß man sich eines Hilfsgraphen, des sogenannten Duplex [13] bedienen.

Obgleich durch [9] die Aufgabe, einem gegebenen Molekülgraphen G einen topologischen Raum $T(G)$ zuzuordnen, im Prinzip gelöst ist, stellt die oben gegebene Herleitung mit Hilfe des Hausdorffschen Umgebungsformalismus eine interessante Alternative zu [9] dar: Zum einen ist dieses Verfahren auf alle Molekülgraphen anwendbar, gleichgültig, ob sie alternierend oder nicht-alternierend sind, und zum anderen ist es besonders einfach, durchsichtig und anschaulich.

4. Diskussion

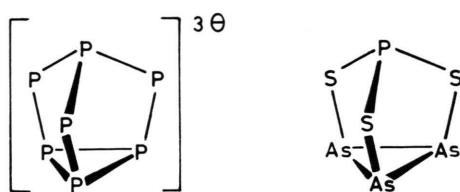
Wie gezeigt worden ist, kann die Konstitution einer kovalenten Verbindung in einem Molekülgraphen abgebildet werden, der schlicht und zusammenhängend [14] ist. Da einem Molekülgraphen ein topologischer Raum eindeutig zugeordnet werden kann, korrespondiert jede kovalente Verbindung entsprechend ihrer Konstitution mit einem topologischen Raum. Es drängt sich hier die Frage auf, ob dieser Umstand Bedeutung für die Chemie hat und zutreffendenfalls worin diese besteht – eine Frage, welche gegenwärtig eher Spekulationen auslöst als zu schlüssigen Antworten führt. Zweifellos ist die Zuordnung eines bestimmten topologischen Raumes

zu einer chemischen Verbindung von gewissem erkenntnistheoretischen Wert [15]. Weiter lassen sich auf der Grundlage dieser Zuordnung gewisse Probleme der Wechselbeziehungen zwischen der Konstitution einer Verbindung und deren Eigenschaften schärfer als bisher formulieren. Schließlich bietet sich diese Zuordnung auch als ein Gesichtspunkt an, von dem aus neue Zusammenhänge erkannt werden können. Die nächsten Absätze sollen die beiden letzten Bemerkungen etwas verdeutlichen..

4.1. Isotopologische Verbindungen

Der Graph G_1 wurde als Molekülgraph von i-Pantan eingeführt; tatsächlich gibt er auch die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs wieder. Wie man sich aber leicht überzeugen kann, ist der Molekülgraph von Dimethyläthyl-chlorsilan mit G_1 isomorph, da bei der Abbildung der Konstitution in einen Molekülgraphen von der Natur der Atome abgesehen wird. Die Zuordnung einer Konstitution zu einem Molekülgraphen ist in der genannten Richtung eindeutig, in umgekehrter Richtung aber nicht. Da der Graph G_1 eineindeutig mit dem topologischen Raum $T(G_1)$ korrespondiert, sind also die beiden, chemisch doch recht unterschiedlichen Verbindungen mit ein und demselben topologischen Raum assoziiert. Wir bezeichnen Verbindungen, deren Molekülgraphen isomorph sind und die daher mit ein und demselben topologischen Raum korrespondieren als isotopologisch. Äthylen und Hydrazin sowie Acetylen und Wasserstoffperoxid sind weitere Beispiele für isotopologische Verbindungen.

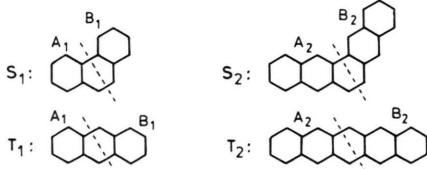
Die Existenz chemisch sehr verschiedener, aber isotopologischer Verbindungen wirft die Frage auf, wie weit die Topologie einer Verbindung deren Eigenschaften zu bestimmen vermag. Ein interessantes Schlaglicht wirft auf diese Frage der Vergleich des Trianions $P_7^{3\Theta}$ mit PS_3As_3 [16]; beide Verbindungen sind isoelektronisch und isotopologisch. Im homonuklearen Trianion tragen auch die



dreibindigen P-Atome negative Ladungen, und zwar ist diese für das Brückenkopf-P (-0.259) größer als für ein Dreiring-P (-0.194), wodurch die Ladung der zweibindigen P-Atome (-0.720) deutlich unter -1 bleibt. Diese Abstufung der Ladungsmengen ist in qualitativer Hinsicht durch die tricyclische Topologie von $P_7^{3\ominus}$ bestimmt. Im PS_3As_3 verteilen sich die P- und As-Atome im thermodynamischen Gleichgewicht vorzugsweise in der abgebildeten Art, wo das im Vergleich zu As elektronegative P-Atom jene Position besetzt, die im $P_7^{3\ominus}$ mehr negative Ladung trägt [16]. Die im Gleichgewicht bevorzugte Konstitution von PS_3As_3 ist somit eine Folge der topologisch begründeten Ladungsverteilung und darf daher als weitgehend von ihrer tricyclischen Topologie bestimmt angesehen werden. Weitere Beispiele dieser Art finden sich in [17].

4.2. Topologischer Effekt an Molekularorbitalen (TEMO)

Wir betrachten hier zwei isomere Verbindungen unterschiedlicher, aber ähnlicher Konstitution. Wir bezeichnen zwei Isomere als topologisch reliert oder kurz als Topomere, wenn sie sich in zwei oder drei Fragmente A, B, ..., so zerlegen lassen, daß die beiden Isomeren zwar aus den gleichen Fragmenten bestehen, diese aber unterschiedlich verknüpft sind [18]. Einfache Beispiele für solche Paare von Topomeren sind Phenanthren und Anthracen sowie Pentaphen und Pentacen; in den nachstehenden Formbildungern dieser Verbindungen ist die Aufteilung in Fragmente durch eine gestrichelte Linie angedeutet. Jenes Topomere, in welchem gleichartigen Zentren der Fragmente aneinander gebunden sind, bezeichnen wir mit S, das andere mit T. Die den Topomeren zugeordneten topologischen Räume, $\underline{T}(S)$ und $\underline{T}(T)$, sind zwar unterschiedlich, sie lassen sich aber – entsprechend der Aufteilung der Moleküle in Fragmente – in Unterräume zerlegen, welche paarweise isomorph sind: $\underline{T}(A \subset S) \simeq \underline{T}(A \subset T)$ bzw.



$\underline{T}(B \subset S) \simeq \underline{T}(B \subset T)$. Die Unterschiede der topologischen Räume $\underline{T}(S)$ und $\underline{T}(T)$ gehen somit nur auf die unterschiedliche Verbindung der Teilräume $\underline{T}(A)$ und $\underline{T}(B)$ zurück.

Aus diesem Unterschied der topologischen Räume konnte eine Relation zwischen den MO-Energien der Topomeren hergeleitet werden [18–20] und zwar liegen in dem von zwei aufeinander folgenden MO-Energien von S bestimmten Intervall abwechselnd zwei bzw. keine MO-Energien von T; die MO-Energien von S und T ergeben also ein der folgenden Ungleichung entsprechendes Muster:

$$\dots \leq x_{2k-1}^S \leq x_{2k-1}^T \leq x_{2k}^T \leq x_{2k}^S \leq x_{2k+1}^S \leq \dots . \quad (3)$$

Solche MO-Muster lassen sich durch die Messung vertikaler Ionisierungspotentiale experimentell überprüfen, vorausgesetzt, das Koopmans-Theorem gilt für die untersuchten Verbindungen. In Tab. 1 sind die Ionisierungspotentiale für die Topomerenpaare S_1/T_1 und S_2/T_2 angegeben [21]; sie stimmen vollkommen mit Gl. (3) überein. Wie die Überprüfung der Photoelektronenspektren von über hundert Topomerenpaaren aus verschiedenen Verbindungsklassen [22] zeigt, wird das TEMO-Muster der Gl. (3) mit erstaunlicher Treue reproduziert. Es fällt schwer, dies nicht als einen deutlichen Hinweis darauf zu werten, daß die Topologie der Verbindungen deren physikalisch-chemische Charakteristika stark, wahrscheinlich sogar in dominierender Weise bestimmt.

Wie weiter gezeigt wurde [23], besitzt das S-Topomere von solchen Paaren, wie sie in Tab. 1 auf-

Tab. 1. Photoelektronenspektren von Phenanthren (S_1) und Anthracen (T_1), sowie Pentaphen (S_2) und Pentacen (T_2) nach [20]. Die Ionisierungspotentiale sind in eV angegeben.

S_1	T_1	S_2	T_2
	7.41		6.61
7.86		7.27	
8.15		7.39	
	8.54		7.92
	9.19		8.32
		8.54	
9.28		8.90	
9.89		10.18	
		10.28	
			9.01
10.59			9.39
		9.53	
		9.66	
			9.80
			10.23
		10.3	
		10.5	

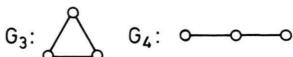
geführt sind, eine größere π -Elektronenenergie als das entsprechende T-Topomere, vorausgesetzt, die Zahl der π -Elektronen beträgt $4v + 2$. Die im Vergleich mit Anthracen größere Resonanzenergie des Phenanthrens ist also durch die Unterschiede der Topologien der beiden Verbindungen verursacht.

4.3. Welche Rolle spielt die molekulare Topologie?

Die Molekülstruktur chemischer Verbindungen ist durch drei Merkmale charakterisiert [15]:

1. die molekulare Topologie, wie sie im Molekülglyphen veranschaulicht ist,
2. ihre stoffliche Realisierung durch eine bestimmte Anzahl von Atomen geeigneter Sorten und schließlich
3. deren räumliche Anordnung, welche durch Bindungslängen, Valenzwinkel und dergleichen mehr beschrieben werden kann.

Die beiden letzten Merkmale sind stark aneinander gekoppelt: So variieren Bindungslängen und -winkel von bestimmten Atompaaren bzw. -Tripeln nur geringfügig, wenn sie in verschiedenen Molekülen eingebettet sind, vorausgesetzt, die Bindungsverhältnisse der betreffenden Atome (Bindigkeit, Hybridisierung u. a. m.) sind nicht geändert. Im Gegensatz hierzu ist das erste Merkmal, das der molekularen Topologie, nur lose mit dem ihrer stofflichen Realisierung durch die Vorschrift verknüpft, wieviele Atome welcher Bindigkeit zu ihrer Realisierung verwendet werden müssen. Die molekulare Topologie legt auf diese Weise einen Rahmen fest, innerhalb welchem eine (beschränkte) Vielfalt von Realisierungsmöglichkeiten besteht. Um dies zu veranschaulichen, sei die Menge aller dreiatomigen Moleküle betrachtet: Für sie stehen nur zwei Topologien zur Verfügung, nämlich eine cyclische und eine acyclische, welche den Graphen G_3 und G_4 entsprechen. Für die Realisierung der cyclischen Topologie werden drei zweibindige Atome, für die der



Tab. 2. Topologien, Geometrien und Symmetrien dreiatomiger Moleküle.

Topologie	Geometrie	Stoffliche Realisierung			
		AAA	ABA	AAB	ABC
cyclisch S_3	eben		D_{3h}		C_{2v}
acyclisch $S_2 \otimes S_1$	eben (gewinkelt)	C_{2v}	C_{2v}	C_{1h}	C_{1h}
	kollinear	$D_{\infty h}$	$D_{\infty h}$	$C_{\infty v}$	$C_{\infty v}$

acyclischen ein zweibindiges Atom und zwei einbindige Atome benötigt. Diese Atome können von gleicher oder unterschiedlicher Art sein, so daß als Summenformel A_3 , A_2B oder ABC resultiert. Die acyclische Topologie kann im Falle von A_2B auf zwei unterschiedliche Arten realisiert sein, je nachdem, ob die beiden gleichartigen Atome aneinander gebunden sind ($A-B-B$) oder nicht ($A-B-A$). Mit der acyclischen Topologie sind eine ebene (d. h. gewinkelte) und eine kollineare räumliche Anordnung der Atome verträglich. Alle diese Möglichkeiten faßt Tab. 2 zusammen. In Tab. 2 sind die sich jeweils ergebenden Punktgruppen angegeben; die Symmetrie der Topologien ist durch die symmetrische Gruppe S_3 bzw. das Direktprodukt $S_2 \otimes S_1$ charakterisiert.

Die Vorstellung, die Topologie liefere den Rahmen innerhalb welchem bestimmte Realisierungsmöglichkeiten beruhen, wird durch die oben zitierten Überlegungen zur Struktur von PS_3As_3 [16] sowie durch die experimentelle Bestätigung der aus dem Topologischen Effekt an Molekülorbitalen gefolgerten MO-Muster von Topomeren gestützt. Es scheint somit, daß die oben genannten Merkmale der Molekülstruktur eine hierarchische Ordnung bilden, an deren Spitze die molekulare Topologie steht.

Den Herren Dr. J. Leitich und Dr. F. Mark danke ich für nützliche Diskussionen, Frau I. Heuer und Frau R. Speckbrück für technische Hilfe bei der Anfertigung des Manuskriptes.

- [1] R. B. King (ed.), *Chemical Applications of Topology and Graph Theory*, Elsevier, Amsterdam 1983.
- [2] E. Wassermann, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4433 (1961).
- [3] G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York 1971.
- [4] D. M. Walba, R. M. Richards u. R. C. Haltiwanger, *J. Amer. Chem. Soc.* **104**, 3219 (1982).
- [5] R. F. W. Bader in [1], pp. 40–56; R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang u. Y. Tal, *Rep. Progr. Phys.* **44**, 893 (1981).

- [6] P. G. Mezey in [1], pp. 75–98; *Theor. Chim. Acta* **54**, 95 (1980).
- [7] F. Harary, *Graph Theory*, Addison-Wesley, Reading (Mass.) 1972; *Graphentheorie*, Oldenbourg, München 1974.
- [8] V. Prelog, *J. Mol. Catalysis* **1**, 159 (1975/76).
- [9] R. E. Merrifield, H. E. Simmons in [1], pp. 1–16; *Theor. Chim. Acta* **55**, 55 (1980).
- [10] W. Rinow, *Lehrbuch der Topologie*, Dtsch. Verlag der Wissenschaften, Berlin 1975.
- [11] W. Franz, *Topologie (Sammlung Göschen Band 1181 und 1182)*, de Gruyter, Berlin 1960.
- [12] F. Hausdorff, *Grundzüge der Mengenlehre*, Veit, Leipzig 1914.
- [13] R. E. Merrifield u. H. E. Simmons, *Chem. Phys. Lett.* **62**, 235 (1979).
- [14] Katenane und Rotaxane werden als Aggregate von Molekülen betrachtet, deren Translationsfreiheitsgrade auf insgesamt 3 beschränkt sind, nämlich diejenigen, welche der Translation des Massenschwerpunkts des Aggregats zugeordnet sind. Dies ist im Einklang damit, daß bei der Abbildung der Konstitution dieser Verbindungen ein aus mindestens zwei Komponenten bestehender Graph entsteht.
- [15] M. Zander u. O. E. Polansky, *Naturwiss.* **71**, 623 (1984).
- [16] B. M. Gimarc u. P. J. Joseph, *Angew. Chem.* **96**, 518 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 506 (1984).
- [17] B. M. Gimarc, *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York 1979.
- [18] O. E. Polansky u. M. Zander, *J. Mol. Struct.* **84**, 361 (1982).
- [19] I. Gutman, A. Graovac u. O. E. Polansky, *Chem. Phys. Lett.* **116**, 206 (1985).
- [20] A. Graovac, I. Gutman u. O. E. Polansky, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **81**, 1543 (1985).
- [21] W. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **66**, 828 (1977).
- [22] G. Mark, O. E. Polansky u. M. Zander, in Vorbereitung.
- [23] A. Graovac, I. Gutman u. O. E. Polansky, *Mh. Chemie* **115**, 1 (1984).