

卤代烷烃的交叉构象的计数

王建基 李汝雄 张玉喜

(北京石油化工学院化工系, 北京 102600)

关键词: 卤代烷烃, 交叉构象, 计数, 母函数, 图论

1969年, Derek Bardon 和 Odd Hassel 由于在构象分析方面取得的成就获得诺贝尔化学奖. 从此, 构象研究十分活跃. 随后, 有机分子的交叉构象计数的研究也开始了 (尽管此前已经有人做出过重要的工作). 发现烷烃的交叉构象数与其一些物理性质有关, 如光谱、粘度等.

1995年挪威的 Brunvoll^[1]报导了用三维坐标为烷烃的交叉构象编码, 通过计算机进行坐标变换比较, 确定同异后计数, 并提出希望得出一个代数解法. 同年, Cyvin 在数学化学杂志^[2]提出公开问题 (open problem) 求代数方法解. 我们在其后提交了此公开问题的一个部分解^[3], 并在1997年与 Cyvin 等人合作完成了此问题的一个较完整的代数解^[4].

构象分析的对象更多的是含有杂原子的化合物, 交叉构象的计数也应该更多考虑含有杂原子的化合物, 而目前尚未见有关含杂原子的化合物的交叉构象计数的报导. 本文将利用图论的方法对其中最简单的一类化合物——同一种卤素取代的卤代烷烃的交叉构象进行计数.

首先, 我们定义所指的多卤代烷为一个任意的含 n (n 可以是 1 和大于 1 的整数) 个碳原子的无环烷烃的 i 个氢原子被 i 个相同的卤素原子所取代 (i 是从 0 到 n 的整数) 的化合物. 也就是说, 我们所说的多卤代烷, 实际包含了无环烷烃和无环一元卤代烷. 然后, 我们定义一个多卤代烷基为一个任意的无环多卤代烷的一个分子碎片, 可以是一个碳碳键断裂, 碳氢键断裂, 也可以是碳卤键断裂产生的分子碎片. 一个“多卤代醇”是一个多卤代烷基与一个羟基结合的设想产物. 与正常的多卤代醇不

同, 其羟基碳上还允许有一个、两个或三个卤素原子, 我们不考虑其稳定与否, 也不考虑其命名是否合理.

于是, 可以采用类似于烷烃计数的方法, 对卤代烷烃的交叉构象进行计数. 所不同的是, 对于无环 (以后省略) 多卤代烷而言, 其一个碳原子上可能有零个、一个、两个或三个氢被取代. 能被四个卤素原子取代的只有甲烷.

构象计数与构造和构型计数不同. 在构造和构型计数中, 烷基的构造和构型数与相应醇的构造和构型数是对应相等的. 而在构象计数中, 烷基的构象数不一定等于相应的醇的构象数. 当一个具有 C_3 对称的多卤代烷基的一个构象与一个羟基结合时, 产生的醇的构象仍然只有一个. 但是, 当一个不具有 C_3 对称的多卤代烷基的一个构象与一个羟基结合时, 产生的醇的构象却有三个. 利用这种关系, 可以交替递推求出多卤代烷基和多卤代醇的构象数. 令

$A(x, y)$ 为多卤代烷的交叉构象计数母函数,

$a(x, y)$ 为多卤代烷基 (可能具有, 也可能不具有 C_3 对称) 的交叉构象计数母函数,

$b(x, y)$ 为多卤代醇 (不可能具有 C_3 对称) 的交叉构象计数母函数,

$c(x, y)$ 为具有 C_3 对称的多卤代烷基的交叉构象计数母函数,

$d(x, y)$ 为不具有 C_3 对称的多卤代烷基的交叉构象计数母函数,

$e(x, y)$ 为非手性的多卤代烷基的交叉构象计数母函数. 显然,

表 4 多卤代烷的交叉构象数

Table 4 The numbers of staggered conformations of polyhaloalkanes

<i>j</i>	<i>i</i>						
	1	2	3	4	5	6	7
0	1	1	1	4	10	40	171
1	1	1	4	19	91	476	2 586
2	1	4	16	90	511	3 136	19 440
3	1	4	28	222	1 671	12 376	90 450
4	1	4	38	402	3 780	34 160	294 150
5	0	1	28	462	6 006	68 068	705 432
6	0	1	16	402	7 046	102 312	1 293 732
7	0	0	4	222	6 006	116 688	1 847 580
8	0	0	1	90	3 780	102 312	2 079 030
9	0	0	0	19	1 671	68 068	1 847 580
10	0	0	0	4	511	34 160	1 293 732
11	0	0	0	0	91	12 376	705 432
12	0	0	0	0	10	3 136	294 150
13	0	0	0	0	0	476	90 450
14	0	0	0	0	0	40	19 440
15	0	0	0	0	0	0	2 586
16	0	0	0	0	0	0	171

$$D_{3d}(x, y) = x^2 e(x^6, y^6) \quad (8)$$

$$D_{2d}(x, y) = x[e(x^4, y^4) - c3 \text{achi}(x^4, y^4)] \quad (9)$$

属于 C_{3v} 、 C_{2v} 、 C_{2h} 、 S_6 、 S_4 、 C_i 和 C_s 对称群的

多卤代烷的交叉构象的计数母函数分别为

$$C_{3v}(x, y) = \{[c3 \text{achi}(x, y) - y - 1] - D_{3d}(x, y)\} / 2 + c3 \text{achi}(x, y) - y - 1 - T_d(x, y) \quad (10)$$

$$C_{2v}(x, y) = x\{[e(x^2, y^2)]^2 - e(x^4, y^4)\} / 2 \quad (11)$$

$$C_{2h}(x, y) = e(x^2, y^2) - y^2 - 1 - D_{3d}(x, y) \quad (12)$$

$$S_6(x, y) = c3 \text{chi}(x^2, y^2) / 2 \quad (13)$$

$$S_4(x, y) = xb \text{chi}(x^4, y^4) / 2 \quad (14)$$

$$C_i(x, y) = \text{achi}(x^2, y^2) - c3 \text{chi}(x^2, y^2) \quad (15)$$

$$C_s(x, y) = x[e^2(x, y)b(x^2, y^2) + b(x^4, y^4)] / 2 - [e(x, y) - y - 1]^2 / 2 + [a(x^2, y^2) - y^2 - 1] / 2 - T_d(x, y) - D_{3d}(x, y) - D_{2d}(x, y) - C_{3v}(x, y) - C_{2v}(x, y) - C_{2h}(x, y) - S_6(x, y) - S_4(x, y) - C_i(x, y) \quad (16)$$

属于 D_3 、 D_2 、 C_3 、 C_2 和 C_1 对称群的多卤代烷的交叉构象的计数母函数分别为

$$D_3(x, y) = c3 \text{chi}(x^2, y^2) \quad (17)$$

$$D_2(x, y) = x \text{achi}(x^4, y^4) \quad (18)$$

$$C_3(x, y) = [c3 \text{chi}^2(x, y) + c3 \text{chi}(x^2, y^2)] / 2 - S_6(x, y) - T(x, y) + c3 \text{chi}(x, y) c3 \text{achi}(x, y) \quad (19)$$

$$C_2(x, y) = x[b \text{chi}^2(x^2, y^2) - b \text{chi}(x^4, y^4)] / 2 + x e(x^2, y^2) b \text{chi}(x^2, y^2) + b \text{chi}(x^2, y^2) \quad (20)$$

$$C_1(x, y) = A(x, y) - \{x[e^2(x, y)b(x^2, y^2) + b(x^4, y^4)] / 2 - [e(x, y) - y - 1]^2 / 2 + [a(x^2, y^2) - y^2 - 1] / 2\} - T(x, y) - D_3(x, y) - D_2(x, y) - C_3(x, y) - C_2(x, y) \quad (21)$$

表 5 按对称群分类的多卤代烷的交叉构象

Table 5 The numbers of staggered conformations of polyhaloalkanes according to the symmetry groups

j	i															
	T_d	T	D_{3d}	D_{2d}	C_{3v}	C_{2v}	S_6	S_4	C_s	C_i	C_{2h}	D_3	D_2	C_3	C_2	C_1
1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
1	2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
1	3	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2
1	4	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	16
1	5	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0	84
1	6	0	0	0	0	0	0	0	12	0	0	0	0	0	0	464
1	7	0	0	0	0	0	0	0	30	0	0	0	0	2	0	2 554
2	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	2	0
2	3	0	0	0	0	2	0	0	2	0	0	0	0	0	2	10
2	4	0	0	0	0	0	0	0	7	2	1	0	0	0	14	66
2	5	0	0	0	0	3	0	0	18	0	0	0	0	0	18	472
2	6	0	0	0	0	0	0	0	41	13	2	0	0	0	82	2 998
2	7	0	0	0	0	6	0	0	114	0	0	0	0	0	114	19 206
3	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
3	2	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	2
3	3	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	22
3	4	0	0	0	1	0	0	0	11	0	0	0	0	2	0	208
3	5	0	0	0	2	0	0	0	33	0	0	0	0	2	0	1 634
3	6	0	0	0	0	0	0	0	72	0	0	0	0	0	0	12 304
3	7	0	0	0	1	0	0	0	209	0	0	0	0	14	0	90 226
4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	2	0
4	3	0	0	0	0	2	0	0	4	0	0	0	0	0	4	28
4	4	0	0	0	0	0	0	0	14	4	2	0	0	2	28	352
4	5	0	0	1	0	4	0	1	48	0	0	0	0	0	46	3 680
4	6	0	0	0	0	0	0	0	123	39	6	0	0	0	246	33 746
4	7	0	0	0	0	12	0	0	408	0	0	0	0	14	408	293 308
5	2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
5	3	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	22
5	4	0	0	0	0	0	0	0	18	0	0	0	0	0	0	444
5	5	0	0	0	0	0	0	0	70	0	0	0	0	0	0	5 936
5	6	0	0	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0	0	0	67 888
5	7	0	0	0	0	0	0	0	630	0	0	0	0	0	0	704 802
6	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	3	0	0	0	0	2	0	0	2	0	0	0	0	0	2	10
6	4	0	0	0	1	0	0	0	13	4	2	0	0	2	28	352
6	5	0	0	0	2	6	0	0	62	0	0	0	0	4	64	6 908
6	6	0	0	0	0	0	0	0	207	67	6	0	0	0	414	101 618
6	7	0	0	0	2	18	0	0	820	0	0	0	0	28	822	1 292 042
7	3	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	2
7	4	0	0	0	0	0	0	0	12	0	0	0	0	2	0	208
7	5	0	0	0	0	0	0	0	70	0	0	0	0	0	0	5 936
7	6	0	0	0	0	0	0	0	240	0	0	0	0	0	0	116 448
7	7	0	0	0	0	0	0	0	1050	0	0	0	0	28	0	1 846 502

Table 5 cont.

j	i															
	T_d	T	$D_{3,d}$	$D_{2,d}$	$C_{3,v}$	$C_{2,v}$	S_6	S_4	C_3	C_i	$C_{2,h}$	D_3	D_2	C_3	C_2	C_1
8	3	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	4	0	0	0	0	0	0	0	0	7	2	1	0	0	0	14
8	5	0	0	1	0	4	0	1	48	0	0	0	0	0	46	3 680
8	6	0	0	0	0	0	0	0	207	67	6	0	0	0	414	101 618
8	7	0	0	0	0	18	0	0	1 032	0	0	0	0	0	1 032	2 076 948
9	4	0	0	0	1	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	16
9	5	0	0	0	2	0	0	0	33	0	0	0	0	2	0	1 634
9	6	0	0	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0	0	0	67 888
9	7	0	0	0	2	0	0	0	1 048	0	0	0	0	28	0	1 846 502
10	4	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	2	0
10	5	0	0	0	0	3	0	0	18	0	0	0	0	0	18	472
10	6	0	0	0	0	0	0	0	123	39	6	0	0	0	246	33 746
10	7	0	0	0	0	18	0	0	822	0	0	0	0	28	822	1 292 042
11	5	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0	84
11	6	0	0	0	0	0	0	0	72	0	0	0	0	0	0	12 304
11	7	0	0	0	0	0	0	0	630	0	0	0	0	0	0	704 802
12	5	0	0	0	0	1	0	0	2	0	0	0	0	0	2	4
12	6	0	0	0	0	0	0	0	41	13	2	0	0	0	82	2 998
12	7	0	0	0	1	12	0	0	407	0	0	0	0	14	408	293 308
13	6	0	0	0	0	0	0	0	12	0	0	0	0	0	0	464
13	7	0	0	0	0	0	0	0	210	0	0	0	0	14	0	90 226
14	6	0	0	0	0	0	0	0	5	1	2	0	0	0	10	22
14	7	0	0	0	0	6	0	0	114	0	0	0	0	0	114	19 206
15	7	0	0	0	1	0	0	0	29	0	0	0	0	2	0	2554
16	7	0	0	0	0	3	0	0	12	0	0	0	0	2	12	142

References

- 1 Brunvoll J, Cyvin B N, Brendsdal E, *et al.* *Computers Chem.*, **1995**, **19**: 857
- 2 Cyvin S J. *J. Math. Chem.*, **1995**, **17**: 291
- 3 Wang J J, Cao S M, Li Y, *et al.* *J. Math. Chem.*, **1996**, **20**: 211
- 4 Wang J J, Wang Q. *Tetrahedron*, **1991**, **47**: 2969
- 5 Cyvin S J, Wang J J, Brunvoll J. *et al.* *J. Molecular Structure*, **1997**, **413-414**: 227
- 6 Wang J J, Gu F Z. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1991**, **31**: 552

Enumeration of Staggered Conformations of Polyhaloalkanes

Wang Jian-Ji Li Ru-Xiong Zhang Yu-Xi

(Department of Chemical Engineering, Beijing Petro-chemical Engineering Institute, Beijing 102600)

Abstract By defining a polyhaloalkyl and a polyhaloalcohol, using recurrence method, the generating functions for counting staggered conformations of polyhaloalkyls and polyhaloalcohols have been obtained. The numerical results in Table 1 – 3 are given.

According to the results obtained, using graph-theoretical method, the generating functions for counting staggered conformations of polyhaloalkanes have been derived. Some numerical results are given in Table 4.

Furthermore, the staggered conformations of polyhaloalkanes according to their symmetry groups have been classified and the generating function of counting the staggered conformations belong to each group have been derived. The numerical results are given in Table 5.

Keywords: Polyhaloalkanes, Staggered conformations, Enumeration, Generating function, Graph theory