手性异构体的片断染色计数

梁成智 江元生*

(吉林大学理论化学研究所)

将配体取代看作对骨架点的染色, 通过染色片断的对称性分类, 直接计数取代手性和非手性异构体。列表示出典型结果。将Polya定理推广于陪集, 与片断染色计数进行比较。

手征性(简称手性)指分子与其镜像不相重合的立体结构特征。手性理论的一个重要方面是研究“赝标量”(pseudoscalar)测量, 即旋光性和圆二色性的本质。包括: (1) 确定非手性骨架转变为手性分子的配体条件, 计数手性和非手性异构体, 识别相应的配体取代构型。(2) 根据配体性质和取代构型, 寻求“手性函数”, 以表征赝标量测量的符号和大小, 解释实验结果^[1-4]。本文只讨论前一问题。

Hill^[5], Taylor^[6]及Kennedy^[7]先后用Polya定理^[8]讨论过手性异构体计数, 给出一些典型简单分子的结果; Ugi^[9]等则建议另一种群论方法。前一方法不能直接给出手性或非手性异构体计数, 也不确切知道配体取代的细致构型。后一方法似更麻烦。本文将配体取代看作对骨架点的染色, 通过染色片断的对称性分类, 一步获得取代手性和非手性异构体数目; 以典型多面体分子示范计算, 并列表示出结果。同时, 将Polya定理推广应用于虚元素陪集, 计算非手性异构体, 与片断染色计数相结合, 使Polya定理的意义更为直观明确。

配体分割和片断染色 分子对称性按是否只包含实对称元素(转动轴), 或还有虚对称元素(对称中心, 对称面及相转轴)而划分为第一类和第二类点群。它们的典型代表分别是 C_n , D_n , O , T 以及 C_s , C_{nv} , D_{nd} , D_{nh} , T_d , O_h 等^[10]。手性的对称性本质属于第一类点群, 非手性属第二类点群^[11]。易知, 配体取代不改变固有手性; 但却可使非手性体系转变为手性体系, 立体异构研究需对非手性骨架的这种转变方式计数: 确定的配体取代, 能生成多少手性及非手性异构体。

配体取代可看作第二类点群骨架的染色, 不同配体对应不同的染色点。设骨架有 N 个顶点(原子), 被染成 L 种颜色, 染色后用符号 $(a_1^{n_1}, a_2^{n_2}, \dots, a_f^{n_f})$ 表示之。 a_i ($i=1, 2, \dots, f$)代表同色点的个数, n_i 则是对 a_i 的染色次数。易知

$$\sum_{i=1}^f n_i = L \qquad \sum_{i=1}^f a_i n_i = N \qquad (1)$$

分别给出染色(配体类别)数及配体数。满足(1)式且 $a_1 > a_2 > \dots > a_f$ 的数组 $(a_1^{n_1}, a_2^{n_2}, \dots,$

1988年3月24日收到初稿, 1988年12月6日收到修改稿。

a_i 称配体分割或染色类。为了方便, 一般省略掉配体分割表示中的逗号, 若 a_i 不是一位数, 则在 a_i 上面加一横线, 即 $\overline{a_i}$ 。例如, $(21^4) = (2, 1^4)$, $(53) = (5, 3)$, $(\overline{15}21) = (15, 2, 1)$ 。当 N 一定时, 可写出完整的染色类别, 例如正八面体分子有 11 种染色类 (见表 1)。针对每一染色类, 均可直观地给出手性和非手性异构体的计数结果。

首先考虑 (1^N) 类, 代表 N 个配体全不相同。只要不是平面分子, 则必属点群 C_1 , 均为手性异构体。其计数相当于将 N 个异色球按每盒一球置入一组有点群为 G 的对称性, 且有 N 个盒构造的装置中。即

$$M_c = N! / |G| \quad (2)$$

式中 $|G|$ 代表骨架点群的阶, 对于平面分子, (2) 式给出非手性异构体数目, 但 G 不是 D_{nh} , 而是 D_h , 由于此时对称面 σ_h 与单位元素等效。

对于 $(a1^{N-a})$ 类, 有 a 个相同配体和 $(N-a)$ 个互异配体。若后者的取代片断不包含于骨架的对称面内, 将生成手性异构体。设存在 s 个这样的片断, 点群分别为 $G_1(N-a)$, $G_2(N-a)$, ..., $G_s(N-a)$, 则

$$M_c = \sum_{j=1}^s (N-a)! / |G_j(N-a)| \quad (3)$$

当染色片断位于对称面内时, (3) 式给出非手性异构体计数, 且 $G_j(N-a)$ 指平面片断的子群, 其元素不存在等效关系 (称有效子群)。

进一步可推广于 $(ab1^{N-a-b})$ 类, 在以上对应 $(a1^{N-a})$ 类的 s 个 $(N-a)$ 片断上, 进行 $(b1^{N-a-b})$ 类型染色, 即有 b 个点同色, 其余异色。这时, 只需重复运用 (3) 式进行计算。这时计算可继续应用于有一部分相同的其它类如 (acd) , $(acd1^{N-a-b-c-d})$ 等, 通过以下的实例分析, 说明之。简单图形, 可直接计数染色片断的不等价图形。

正八面体和立方体 这两类分子骨架均有 O_h 对称性, 在化学中广泛存在。六配位八面体分子有 11 种配体取代类, 将讨论包含分割 $a=2$ 的那些类别。先考虑 (21^4) , 取代骨架及 (42) 染色片断 (4) 如图 1 所示: 经两个同色配体取代后, (i) 中剩余片断为 C_{2v} , 不位于骨架对称面

图1 八面体骨架的两种 (42) 染色和两个 (4) 片断
Fig.1 Two (42) colorations and two (4) fragments in the octahedral skeleton
(i) pattern one of (42) colorations in $O_h(6)$
(ii) Pattern two of (42) colorations in $O_h(6)$
(a) Fragment (4) C_{2v}
(b) Fragment (4) D_4

图2 八面体骨架 (4) 片断的五种 (21^2) 染色
Fig.2 Five (21^2) colorations of the two (4) fragments in the octahedral skeleton

内, 经 (1^4) 全异染色, 产生手性分子, 由 $N-a=4$, $|C_{2v}|=4$, 得 $M_c=6$ 。(ii) 中片断为 $D_4(D_{4h})$, 因 $|D_4|=8$, 且片断位于对称面内, 由 (3) 式得非手性异构体数 $M_a=3$ 。对于 (2^21^2)

类, 相当于将图 1 中的(4)片断进行(21²)染色, 将有一对同色点和一对异色点(见图 2)。图 2 中, 除(iii)外, 均包含了与骨架重合的对称面。由(3)式, $M_c = 2! / |C_1| = 2$, 从而有两个手性异构体。而(iv)~(vii)生成非手性异构体, 根据(3)式有

$$M_a = 2! / |C_s| + 2! / |C_s| + 2! / |C_s| + 2! / |C_2| = 4$$

上式中 C_2 是 C_{2v} 的有效子群(注意, 有效子群不能等于平凡子群 C_1)。容易看出, (iii) 的不等价图为 2, 其它四种均为 1。由此, 直接看出(2³)取代类只有一个手性异构体, 因为(iii)中的异色对转变成了同色对; 而非手性异构体数仍等于 4。列在表 1 中的其它结果, 可仿照推出。

八配位立方体分子存在 22 种配体分割(表 2), 其中(8), (71), (62), (61²)及(53)取代类只生成非手性异构体。此处考虑(4²), (431), (42²)及(41⁴)类。当均等染成二色时, 有 6 种形式的染色方式, 相应片断对称性也各不相同(见图 3), 其中只有(c)是手性, 即(4²)取代类有 1 个手性异构体, 5 个非手性异构体。对于(41⁴)类, 片断之一为全异染色, 只有(c)保持为非手性, 由(3)式得

$$M_c = 4! (1 / |C_{4v}| + 1 / |C_{3v}| + 1 / |C_2| + 1 / |C_s| + 1 / |T_d|) = 32$$

$$M_a = 4! / |C_{2h}| = 6$$

图3 立方体骨架的六种(4²)染色
Fig.3 Six (4²) colorations in the cubic skeleton

(431)类的讨论, 只需通过图 3 中诸片断的一个点染色, 使一种等价点产生一个异构体; 其中(c)的两个和(d)的一个属

正二十面体 正十二面体
Regular Icosahedron Regular Dodecahedron

图4 正二十面体和正十二面体骨架
Fig.4 The regular icosahedral and regular dodecahedral skeleton

表1 八面体骨架的手性异构体和非手性异构体计数

Table 1 The enumeration of chiral and achiral isomers of the octahedral skeleton

Ligand partitions		M_a	M_c (pairs)	$M_t (M_a + M_c)$
(6)	A_6	1	0	1
(51)	$A_5 B$	1	0	1
(42)	$A_4 B_2$	2	0	2
(53)	$A_3 B_3$	2	0	2
(41 ²)	$A_4 B C$	2	0	2
(3 ²)	$A_3 B_2$	2	0	2
(321)	$A_3 B_2 C$	3	0	3
(31 ³)	$A_3 B C D$	3	1	4
(2 ³)	$A_2 B_2 C_2$	4	1	5
(2 ² 1 ²)	$A_2 B_2 C D$	4	2	6
(21 ⁴)	$A_2 B C D E$	3	6	9
(1 ⁶)	$A B C D E F$	0	15	15

于手性, 其它均为非手性, 故手性异构体数为 3, 非手性异构体数为 7。同理, 可推出(42²)的 $M_c = 6$, $M_a = 10$, 以及(421²)的 $M_c = 13$, $M_a = 9$ 。表 2 列出了完整的计数结果。

正二十面体和正十二面体 正二十面体有 12 个顶点, 正十二面体有 20 个顶点, 点群均属 I_h (见图 4)。配体分割及片断计数比较麻烦。表 3 及表 4 分别列出染色类及手性异构体和非手性异构体计数。不论对哪一配体取代类别, 均可通过片断对称性分类, 给出具体的计数过程和结果, 不作重复。

表 2 立方体骨架的手性异构体和非手性异构体计数

Table 2 The enumeration of chiral and achiral isomers of the cubic skeleton

Ligand partitions		M_c	$M_c(\text{pairs})$	$M_t(M_a + M_c)$
(8)	A_8	1	0	1
(71)	A_7B	1	0	1
(62)	A_6B_2	3	0	3
(61 ²)	A_6BC	3	0	3
(53)	A_5B_3	3	0	3
(521)	A_5B_2C	5	1	6
(51 ³)	A_5BCD	6	4	10
(44)	A_4B_4	5	1	6
(431)	A_4B_3C	7	3	10
(42 ²)	$A_4B_2C_2$	10	6	16
(421 ²)	A_4B_2CD	9	13	22
(41 ⁴)	A_4BCDE	6	32	38
(3 ² 2)	$A_3B_3C_2$	10	7	17
(3 ² 1 ²)	A_3B_3CD	12	18	30
(32 ² 1)	$A_3B_2C_2D$	14	28	42
(321 ²)	A_3B_2CDE	12	64	76
(31 ⁶)	A_3BCDEF	0	140	140
(2 ⁴)	$A_2B_2C_2D_2$	22	46	68
(2 ³ 1 ²)	$A_2B_2C_2DE$	18	96	114
(2 ² 1 ⁴)	A_2B_2CDEF	12	204	216
(21 ⁶)	$A_2BCDEFG$	0	420	420
(1 ⁸)	$ABCDEFGH$	0	840	840

Polya定理 应用Polya定理计数异构体是以循环指标和轮廓级数的引入为基础^[8,12]。循环指标根据骨架点群 G 定义如下

$$Z_N(G) = \frac{1}{|G|} \sum_{a \in G} s_1^{j_1(a)} s_2^{j_2(a)} \dots s_n^{j_n(a)} \quad (4)$$

式中 $(s_1, s_2, \dots, s_n)$ 是一组变量, $(j_1(a), j_2(a), \dots, j_n(a))$ 表征群元素 a 的置换指标: $j_1(a)$ 是单字母循环数, $j_2(a)$ 是双字母循环数等等, 满足

$$j_1(a) + 2j_2(a) + \dots + nj_n(a) = N \quad (5)$$

例如, 立方体有 8 个顶点, 属 O_h 群。根据 48 个群元素的置换循环, 可写出

$$Z_8(O_h) = \frac{1}{48} (s_1^8 + 8s_1^2s_3^2 + 13s_2^4 + 14s_4^2 + 8s_2s_6 + 6s_1^4s_2^2) \quad (6)$$

轮廓级数是配体参量 $(A, B, C, \dots)$ 的等权组合

表3 二十面体骨架的手性异构体和非手性异构体计数
Table 3 The enumeration of chiral and achiral isomers of the icosahedral skeleton

Ligand partitions	M_a	M_c (pairs)	$M_t (M_a + M_c)$	
(12)	A_{12}	1	0	1
(111)	$A_{11}B$	1	0	1
(102)	$A_{10}B_2$	3	0	3
(101 ²)	$A_{10}BC$	3	0	3
(93)	A_9B_3	5	0	5
(921)	A_9B_2C	3	4	7
(91 ³)	A_9BCD	6	8	14
(84)	A_8B_4	8	2	10
(831)	A_8B_3C	13	10	23
(82 ²)	$A_8B_2C_2$	7	30	37
(821 ²)	A_8B_2CD	57	21	78
(81 ⁴)	A_8BCDE	6	96	102
(75)	A_7B_5	10	2	12
(741)	A_7B_4C	18	24	42
(732)	$A_7B_3C_2$	48	42	90
(731 ²)	A_7B_3CD	24	120	144
(72 ² 1)	$A_7B_2C_2D$	24	186	210
(71 ⁵)	A_7BCDEF	0	792	792
(6 ²)	A_6B_6	12	6	18
(651)	A_6B_5C	22	36	58
(642)	$A_6B_4C_2$	38	104	142
(63 ²)	$A_6B_3C_3$	36	156	192
(641 ²)	A_6B_4CD	30	216	246
(6321)	$A_6B_3C_2D$	52	436	488
(62 ³)	$A_6B_2C_2D_2$	80	668	748
(5 ² 2)	$A_5B_5C_2$	18	130	148
(543)	$A_5B_4C_3$	48	207	255
(5 ² 1 ²)	A_5B_5CD	30	260	296
(5421)	$A_5B_4C_2D$	66	660	726
(53 ² 1)	$A_5B_3C_3D$	72	468	540
(532 ²)	$A_5B_3C_2D_2$	96	1338	1434
(4 ² 2 ²)	$A_4B_4C_2D_2$	48	1731	1779
(4 ² 31)	$A_4B_4C_3D$	78	1116	1194
(43 ² 2)	$A_4B_3C_3D_2$	108	2256	2364
(42 ⁴)	$A_4B_2C_2D_2E_2$	228	10326	10554
(4 ³)	$A_4B_4C_4$	60	270	330
(3 ⁴)	$A_3B_3C_3D_3$	144	3012	3156
(1 ¹²)	$ABC...JKL$	0	3991680	3991680

$$T = A + B + C + \dots \quad (7)$$

将(4)式中的 S_r 代换为 T^r , 定义为

$$T^r = A^r + B^r + C^r + \dots \quad (8)$$

则得异构体生成函数

表4 十二面体骨架的手性异构体和非手性异构体计数

Table 4 The enumeration of chiral and achiral isomers the dodecahedral skeleton

Ligand partitions		M_a	M_c (pairs)	$M_t (M_a + M_c)$
(20)	A_{12}	1	0	1
(191)	A_1, B	1	0	1
(182)	A_1, B_2	4	1	5
(181 ²)	A_1, BC	3	2	5
(173)	A_1, B_3	9	6	15
(171 ³)	A_1, BCD	6	54	60
(164)	A_1, B_4	20	38	58
(162 ²)	$A_1, B_2 C$	19	249	268
(161 ⁴)	A_1, ECD	6	966	972
(155)	A_1, B_5	36	113	149
(151 ⁵)	$A_1, BCDEF$	0	15504	15504
(146)	A_1, B_6	61	310	371
(142 ³)	$A_1, B_2 C_2 D_2$	384	28968	29352
(143 ²)	$A_1, B_3 C_3$	168	6381	6549
(141 ⁶)	$A_1, BCDEFG$	0	232560	232560
(137)	A_1, B_7	84	609	693
(128)	A_1, B_8	113	1022	1135
(119)	A_1, B_9	126	1337	1463
(10 ⁴)	A_1, B_{10}	138	1510	1648
(101 ⁴)	$A_1, BC \dots JK$	0	5587021440	5587021440
(1 ¹²)	$ABC \dots RST$	0	20274183×10^3	20274183×10^3

$$Z_N(G, T) = \frac{1}{|G|} \sum_{a \in G} [(A + B + C + \dots)^{j_1(a)} (A^2 + B^2 + C^2 + \dots)^{j_2(a)} \dots (A^n + B^n + C^n + \dots)^{j_n(a)}] \quad (9)$$

其中 $A^a B^b C^c \dots$ 的系数给出取代异构体 ($abc \dots$) 类的计数, 按规定 $a > b > c > \dots$, 若有相等者如 $b = c$, 则为 ($ab^2 \dots$) 类。如将 (8) 式代入 (6) 式, 则得立方体异构体生成函数, 由此可检验表 2 的数字结果。但当 G 为第二类点群时, 虚元素使手性对等价, 导致分子与其镜像不同类; 根据 Polya 定理给出的是等价类 (函数) 的数目^[12], 表明 $Z_N(G, T)$ 中的各个系数是手性及非手性异构体之和, 表示为

$$Z_N(G, T) \Rightarrow M_c + M_a \quad (10)$$

由于第二类点群 G 是第一类点群 R 及其虚元素陪集 I 之和, 可将 (9) 式中的 G 换作 R 。在第一类点群作用下, 任何取代异构体都是自身等价的, 故 (9) 式给出另一种计数

$$Z_N(R, T) \Rightarrow 2M_c + M_a \quad (11)$$

若将 (9) 式推广应用于陪集 I , 可以得到另一种计数, 容易推出

$$Z_N(I, T) = 2Z_N(G, T) - Z_N(R, T) \Rightarrow M_a \quad (12)$$

因此, 利用 Polya 定理计数手性及非手性异构体, 可采用以上三式的任意两式进行。(12) 式的意义是明显的, 即虚元素陪集只使非手性分子自身等价。

前面的片断染色计数方法可与 Polya 定理的应用相结合, 在染色过程中, 针对不同片断进行分析计数, 使 Polya 定理的含义更加直观。为此, 从表 2 及表 3 中选择两个实例进行示范说明。

(1) 立方八面体的(2')类取代异构体计数结果: $M_c = 46$, $M_a = 22$ 。先将两点染为同色, 有如图5所示的三种方式, 剩余片断对称性分别为 C_{2v} , C_{2v} 及 D_{3d} , 相应的循环指标为

图5 立方体骨架的三种(62)染色和三个(6)片断
Fig.5 Three (62) colorations and three (6) fragments in the cubic skeleton

图6 十二面体骨架的五种(182)染色和五个(18)片断
Fig.6 Five (182) colorations and five (18) fragments in the dodecahedral skeleton

$$Z_6^a(C_{2v}) = \frac{1}{4}[(s_1^6 + s_2^3) + (s_1^3 s_2^2 + s_2^3)]$$

$$Z_6^b(C_{2v}) = \frac{1}{4}[(s_1^6 + s_2^3) + (s_1^4 s_2 + s_1^2 s_2^2)]$$

$$Z_6^c(D_{3d}) = \frac{1}{12}[(s_1^6 + 2s_3^2 + 3s_2^3) + (3s_1^2 s_2^2 + s_2^3 + 2s_6)]$$

用 $T' = A' + B' + C'$ 代换 S_r , 由(10)~(12)式即可算出(a)、(b)、(c)三种染色方式下的 $M_c = 21, 18, 7$ 以及 $M_a = 6, 12, 4$, 符合(2')类的总和 $M_c = 46$, $M_a = 22$ 。

(2) 正十二面体(142')类的计数, 将十二面体进行(182)染色得5种片断, 对称性分别是 C_2 , C_s , C_{2v} , C_{2v} 及 D_{3d} (见图6), 它们的循环指标分别为

$$Z_{18}^a(C_2) = \frac{1}{2}(s_1^{18} + s_2^9)$$

$$Z_{18}^b(C_s) = \frac{1}{2}[(s_1^{18}) + (s_1^9 + s_2^9)]$$

$$Z_{18}^c(C_{2v}) = \frac{1}{4}[(s_1^{18} + s_2^9) + (s_1^9 s_2^9 + s_1^6 s_2^3)] = Z_{18}^d(C_{2v})$$

$$Z_{18}^e(D_{3d}) = \frac{1}{12}[(s_1^{18} + 2s_3^6 + 3s_2^3) + (s_2^9 + 3s_1^3 s_2^3 + 2s_6^3)]$$

由此求得

$$M_c = 9216, 9114, 4557, 4557, 1524$$

$$M_a = 0, 132, 102, 102, 48$$

符合手性及非手性异构体总数等于28968及384的结果(表4)。

最后需要指出, 上述方法及公式完全适用于骨架原子被置换的情况。理论上, 骨架配体

取代和骨架原子置换对应着同一染色模型。本文结果可平行地直接用到骨架原子被置换的异构体计数,限于篇幅,不再详述。

参 考 文 献

- [1] Ruch, E., *Acc. Chem. Res.*, 1972, 5, 49.
- [2] Ruch, E., Runge, W. and Kresze, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1973, 12, 20.
- [3] Richter, W.J., Richter, B. and Ruch, E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1973, 12, 30.
- [4] Runge, W. and Kresze, G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 5597.
- [5] Hill, T.L., *J. Chem. Phys.*, 1943, 11, 294.
- [6] Taylor, W.J., *J. Chem. Phys.*, 1943, 11, 532.
- [7] Kennedy, E.A., McQuarrie, C.H. and Benšaker, C.H., *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 265.
- [8] Pólya, G., *Acta. Math.*, 1937, 68, 145.
- [9] Ugi, I., Dugundij, J., Kopp, K. and Marquarding, D., "Perspectives in Theoretical Stereochemistry" (in Bethir, G. et al. Ed., "Lecture Notes in Chemistry Vol. 36"), Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1984.
- [10] 韩其智、孙洪洲, "群论", 北京大学出版社, 1987.
- [11] [美] F.A. 科顿, "群论在化学中的应用", 刘春万, 游效曾等译, 科学出版社, 1984.
- [12] Harary, F. and Palmer, E.M., "Graphical Enumeration", Academic Press, New York, 1973.

COLORATION AND ENUMERATION OF STEREOISOMERS

Liang Chengzhi Jiang Yuansheng

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University)

ABSTRACT

The enumeration of stereoisomers is performed by concerning the ligand substitution as coloring of vertices in the skeleton of a molecule. The colored fragments are classified into species denoted by the symbol $(a_1^{n_1}, a_2^{n_2}, \dots, a_f^{n_f})$ in which $a_i (i=1, 2, \dots, f)$ being the number of vertices colored identically and n_i standing for its appearances. They satisfy: $a_1 > a_2 > \dots > a_f$ and

$$n_1 a_1 + n_2 a_2 + \dots + n_f a_f = N$$

where N is the total number of skeleton vertices. By means of symmetry and combinatorial analysis, both the chiral and achiral isomers can be enumerated respectively for each substitutional species. For example, species (1^N) means ligands differ completely one another and the number of chiral isomers can be computed by using the following formula

$$M_c = N! / |G|$$

where $|G|$ representing the order of skeletal point group. Similarly, one has the counting formula for species (a_1^{N-a})

$$M_c = \sum_{j=1}^s (N-a)! / |G_j(N-a)|$$

if there are s non-planar fragments of species (1^{N-a}) with point groups $G_j (j=1, 2, \dots, s)$ respectively. These formulas can be either used for enumerating achiral isomers provided planar fragments are considered. This analysis is easily extended to other cases. As illustrations, regular octahedron (e.g. $B_6H_6^{2-}$), cube (C_8H_8), icosahedron ($B_{12}H_{12}^{2-}$) and dodecahedron ($C_{20}H_{20}$) are discussed and tabulated.

In this paper, Pólya theorem has been proved applicable to the case of the second point groups ($C_s, C_{nv}, D_{nd}, D_{nh}, T_d, O_h, I_h$, etc). On combining these two methods, a deeper insight into the significance of Pólya theorem in dealing with isomer enumerations has been got.