

图论在化学中的应用

[罗] A. T. 巴拉班 编

科学出版社

711/180/20

图论在化学中的应用

〔罗〕 A.T.巴拉班 编

金晓龙 陈志鹤 译

徐俊培 校

科学出版社

1983

内 容 简 介

本书是介绍图论在化学中的应用的综合性的著作。全书共十一章。第一和第二章是图论的基本概念和历史,第三至第五章处理化合物异构体的计数问题,第六章介绍反映化学逻辑结构的度量空间和图,第七至第十章分别处理图论用于量子化学、分子间相互作用、金属有机化学及聚合物科学的问题,第十一章是用有序色图和有限环境概念处理化学结构的辨识等问题。每章都有参考文献,为进一步研究提供了基础。

本书编者是反应图的创始人,各章作者都是致力于图论处理化学问题并取得进展和突破的研究者。

本书可供从事无机化学、有机化学和理论化学的科技人员及高等学校有关专业师生阅读和参考。

A. T. Balaban (Editor)

CHEMICAL APPLICATIONS OF GRAPH THEORY

Academic Press, 1976

图论在化学中的应用

〔罗〕A. T. 巴拉班 编

金晓龙 陈志鹤 译

徐俊培 校

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983年3月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1983年3月第一次印刷 印张:12 7/8

印数:0001-7,120 字数:336,000

统一书号:13031·2154

本社书号:2946·13-4

定价:2.40元

前 言

一个多世纪来,大多数化学家一直在用结构式而并没有认识到这种结构式是表示原子间“连通性”的图或多重图。相比之下,图论这个学科早期曾受到来自有机化学的重要推动,在本书第一章中将要讨论的 Cayley 和 Pólya 的贡献就是例子。一直到化学家们在分子轨道理论中开始利用图时,用图表示反应步骤的复杂序列,以及用图反映异构体间的形式相互关系时,他们才意识到图论的通用性。图的几何表示是如此的易于理解,以至化学家们常满足于考察和讨论图形,而对它们的代数方面缺乏足够的注意,但是熟悉一些图的理论显然对化学性质的更深一步理解是必需的。

本书应有助于沟通化学文献和数学文献之间的隙缝(甚或是鸿沟),从而为化学家们提供数学基础,帮助他们熟悉许多最近的应用,使他们对于预期很快就会来到的进一步发展有思想准备。

这是第一本图论在化学中的应用的全面专著,编者本人是反应图的前驱者和创始人。他幸运地为所有章节都找到了合适的作者,这些作者都曾分别在各自课题中作出开创性的贡献并在这些课题内一直很活跃。这一点使得本书尤为适时。

祝愿本书达到其目的,促进这个重要的边缘学科的发展。

V. 普雷洛格

1975 年 7 月 18 日于苏黎世

序 言

对于数学家来说,图只是把集合用于其自身(即一群集合中的元素和一群这些元素间的二元关系)。然而,图的几何结构,即一组顶点(集合中的元素)和边(这些顶点中的某些顶点自相连接或与其他顶点相连),对于化学家来说,具有更大的吸引力。“图”这个名称即是从这一图形几何结构中产生的,并为 Sylvester 所采用。

以顶点间的邻接关系作为最重要特征的图,与其说是几何的还不如说是拓扑的,因为在图中通常不计及边的长度、形状或边之间的角度。

图和化学物质之间有两种对应关系,在化学中有很多应用:(i) 一个图对应于一个分子,即顶点代表原子而边表示化学共价键(这种图可称为结构图或构造图)。(ii) 图对应于一种反应混合物,顶点代表化学物质而边表示这些物质间的转化(这种图可称为反应图)。前一类图推动了 Cayley 去发展一种链烷的构造异构体计数的方法;后来它又导致 Pólya 发现了他的强有力的计数定理,这个定理就如在本书所讨论的那样,甚至可用于立体化学问题。因而化学是开创和发展图论的公认的发源地, Cayley 和 Pólya 等数学家(尤其是后者)都曾在化学杂志上发表过论文。

有了化学这样一个繁殖的基地,图论被广泛用来解决化学问题。这是凭借诸如顶点、边和邻集这些概念的通用性所已证明的高度概括性,以及把化学视为原子间组合的研究时对应于化学本质的许多图论概念的组合同求。

现在已到了“反渗透”的时候,即让化学从图论的进展中得

到更多的收益。几十年来,尤其是最近十年来,在化学的所有主要领域中情况确实是这样:量子化学中 Hückel 矩阵有它的图论意义;反应图在解释重排反应和使重排反应合理化方面,尤其是在无机和金属有机化学中,起着日益增长的作用;在有机化学中,结构图用于诸如编码、命名、性质间的相互关系、质谱中自动的结构式搜索、合成设计策略以及各种异构体,如价键异构体的定义和计数。

本书包括十一章,各章的作者都是致力于把图论用于化学问题且取得进展或突破的。当然,这里不可能涉及所有的应用,尤其是最近的那些应用。涉及新近评述的一些课题的某些领域在本书中没有反映,例如 Yatsimirsky, K.B. (1973) 在化学动力学中的应用 (*Z. Chem.*, **13**, 201); 或者在 *MatCh* (1975) 的第一期中所提到的其它领域。拓扑指标、图用于化学档案或合成设计策略方面很少涉及。至于图的本征多项式是否唯一地确定分子的拓扑这个问题曾有过有趣的争论: Balaban, A. T. 和 Harary, F. (1971), *J. Chem. Docum.*, **11**, 258; Kudo, Y., Yamasaki, T. 和 Sasaki, S. -I., *ibid.* (1973), **13**, 225; Herndon, W. C., *ibid.* (1974), **14**, 150。

编者对于本书各章的作者们表示衷心感谢,希望各种专业(无机、有机、理论化学)、各种年龄(学生、教师、教授和研究工作者)的化学家们会熟悉属于化学图的边缘领域。假如确实做到这点,而且就如某人看到了用铅笔在纸上画出的化学图形可具有有意义的数学含义那样,如果某些读者认识到了这个领域的魅力,同时,假如能吸引他们用图的概念去思考问题,以及用这个相对新的数学分支去研究新的化学问题,那么,本书的目的也就达到了。

目 录

第一章	图论和化学相互渗透的早期历史	1
第二章	图论简介	5
第三章	Pólya对化学计数问题的贡献	10
3.1	Pólya的基本定理	10
3.2	根树和烷基	16
3.3	化学计数中的渐近公式	22
	参考文献	24
第四章	无环化合物的计数	25
4.1	引言	25
4.2	计数级数对烷基的一些直接应用	26
4.3	双取代烃	31
4.4	未取代链烷	36
4.5	立体异构体	41
4.6	一般无环烃——结构异构体	45
4.7	未标记烃立体异构体的计数	53
	参考文献	62
第五章	循环图计数问题	63
5.1	标记化合物的同位素异构	63
5.2	所有可能的单环芳香体系的计数	67
5.3	苯型渺位稠合多环芳香体系	74
5.4	非苯型渺位稠合多环共轭化合物	78
5.5	轮烯构型的计数	81
5.6	轮烯的价异构体和立方多重图	84
5.7	其它环状体系的价异构体及广义立方图	90

5.8 苯并轮烯的价异构体	98
5.9 轮烯的异构体和非正规图	101
参考文献	107
第六章 表示化学逻辑结构的度量空间和图	112
6.1 引言	112
6.2 推广的异构概念	113
6.2.1 结构	113
6.2.2 复式簿记型 <i>be</i> -矩阵	114
6.2.3 化学度量和化学的结构特性	119
6.2.4 化学反应和反应矩阵	120
6.2.5 FIEM的图	129
6.3 单中心立体化学	138
6.3.1 Pólya 构型	138
6.3.2 置换命名法	141
6.3.3 五配位分子	142
6.3.4 四配位和六配位分子	169
6.4 多中心立体化学	175
6.4.1 多中心构型	175
6.4.2 构象	177
6.5 累计化学度量	180
参考文献	182
第七章 量子化学中的拓扑矩阵	188
7.1 引言	188
7.2 分子的矩阵表示	191
7.2.1 Hückel 矩阵	191
7.2.2 邻接矩阵	192
7.2.3 关联矩阵	194
7.2.4 回路矩阵	195
7.2.5 距离矩阵	195
7.2.6 一个命名法的建议	196

7.3	量子化学中的拓扑矩阵	197
7.4	计算拓扑矩阵本征值的解析方法	198
7.4.1	原子链	198
7.4.2	原子环	200
7.4.3	多省	202
7.4.4	辐射型共轭烯烃	202
7.4.5	芳香族	203
7.5	计算拓扑矩阵本征值的一般方法	205
7.5.1	简化成分块形式	205
7.5.2	多边形法	208
7.5.3	递推公式的应用	209
7.5.4	Sach 定理的应用	210
7.5.5	Hosoya 拓扑指标	212
7.6	在某些特殊情况下拓扑矩阵的结构	213
7.6.1	交替分子	213
7.6.2	成对定理	214
7.6.3	对称分子	215
7.7	从拓扑矩阵进行量子参数的计算	216
7.7.1	本征向量	216
7.7.2	电荷密度	218
7.7.3	键级	219
7.7.4	其它参数	221
7.8	应用拓扑矩阵的无机体系的研究	221
7.8.1	无机累积双键聚合物	221
7.8.2	对称无机分子	223
7.8.3	硼氢化物	225
7.9	结论	225
	参考文献	226
	附录 I 拓扑矩阵和 Hückel 矩阵等价性的证明	232
	附录 II 成对定理的图论证明	233

第八章 化学物理学中用图论来处理分子间相互

作用的一些情况	235
8.1 引言	235
8.2 平衡中的真实气体	237
8.2.1 Mayer 图	237
8.2.2 状态方程	243
8.2.3 半不变量	245
8.3 非平衡时的真实气体	247
8.3.1 Prigogine 理论	247
8.3.2 与 Prigogine 理论相比较的半不变公式	250
8.3.3 与 Prigogine 理论相比较的 Cohen 公式	253
8.4 化学应用	265
8.4.1 化学平衡	265
8.4.2 反应速率	267
8.5 结论	270
参考文献	271

第九章 图论在金属有机化学中的应用

9.1 引言	275
9.2 五配位络合物	278
9.2.1 12,345情况的描述	278
9.2.2 特殊情况的描述	291
9.3 四面体取代的金属原子置换的应用	294
9.3.1 加成-消去置换	294
9.3.2 化学约束	297
9.4 六配位络合物	300
9.4.1 123,456情况的描述	300
9.4.2 特定情况的描述	305
9.5 应用于三螯合物的分子内重排反应	309
参考文献	310

第十章 物质的似图状态和聚合物科学

10.1	引言	316
10.1.1	作为基本工具的图论	316
10.1.2	图是一维的	317
10.1.3	箱内的似图粒子	318
10.1.4	似图理论中存在困难的根源: 由对称性引起的 组合权	319
10.1.5	化学的基本范例	320
10.2	联系统计速率因子与对称数的定理	322
10.3	配分函数和分子分布	325
10.3.1	非理想似图状态	328
10.4	定义	328
10.4.1	三维旋转态和(收缩的)分子图	328
10.4.2	异构体	330
10.4.3	分子图模型向三维旋转形式的映射(嵌入)	330
10.4.4	不同的有序根树数目	332
10.5	不变性原理	332
10.5.1	立体化学的意义	334
10.5.2	奥妙之处	335
10.6	统计力学意义	337
10.7	f 元官能随机缩聚模型	338
10.7.1	把函数映射成树	341
10.7.2	$T_{x,f}$ 的显式计算	343
10.8	级联的作用和多类型分支理论	345
10.8.1	胶凝点和临界分支状态	346
10.9	级联理论和似图状态间的严格关系	347
10.10	结论	348
	参考文献	350
第十一章	有序色图和有限环境概念	353
11.1	色图和序	355
11.1.1	色图概念	355
11.1.2	序的概念	358

11.2 序和结构环境	365
11.2.1 用生长或分裂来排序	366
11.2.2 序和标记	367
11.2.3 同心半序 (A, B) 和同心环境	368
11.2.4 线性序和ELCO	369
11.2.5 在环境上的线性序和 ELCO 传播	372
11.2.6 从线性序标记到描述	375
11.2.7 ELCO 和用 FREL 子结构搜索识别结构.....	379
11.3 序和总体	381
11.3.1 超结构的概念——定义和效果	385
11.3.2 形式超结构: 先前性和排序	386
11.4 结论	391
参考文献	392
内容索引	394

第一章 图论和化学相互渗透的早期历史

虽然图论现在是组合分析的一个完整分支，但在开始它却是拓扑学的一部分。甚至到今天，工作在网络理论领域中的大多数电气工程师和许多化学家仍然把拓扑和图论完全看成是一回事。

图论是分别在几个场合下独立地提出来的^[1]，有三个科学家的名字特别应该提到，他们是 Euler, Kirchhoff 和 Cayley。

现在所知的图论的第一篇论文^[2]是 Euler 发表的，该文解决了柯尼斯堡桥问题。普雷尔河在柯尼斯堡（今天的加里宁格勒）有两个岛，在那时候有 7 座桥把这些岛和河岸连接起来(图1.1)。

问题是如何作一次漫游从每座桥经过一次且恰经过一次尔后再回到出发点。（居民企图通过无规行走实现这样的漫游，当然均未成功。）Euler 把每块陆地用一个顶点表示，用连接两顶点的边来代表桥，于是得到了图 1.2 的图（严格地说，应称为多重图）。

他指出这个问题是无解的，且给出了可作这种漫游图的充分必要条件。结论是仅对每一顶点的度数为偶数（即过每顶点的边数为偶数）的连通图才有解，具有这种性质的图现在称为 Euler 图。若把连接顶点 A 和 D 的边（桥）代之以连接 B 和 C 的边，读者可以自己试试，该问题能有多少解法(图1.3)。

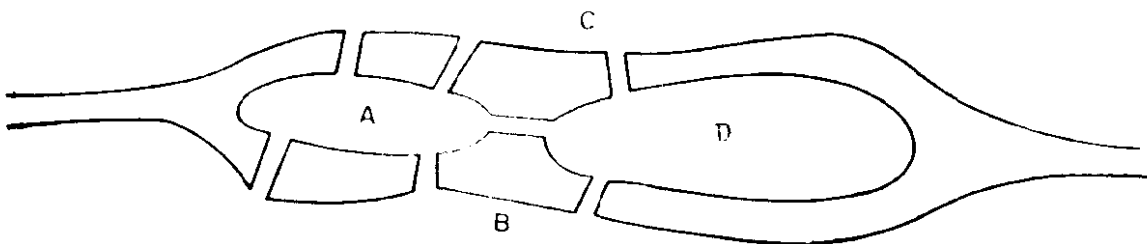


图 1.1 1736 年的柯尼斯堡桥

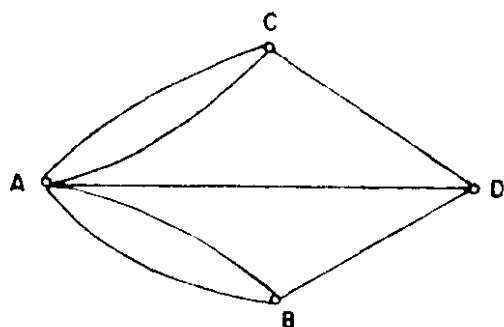


图1.2 柯尼斯堡桥问题的多重图

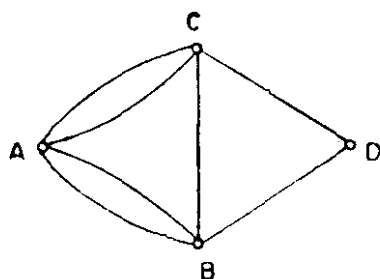


图1.3 修改后的柯尼斯堡桥问题 Euler 多重图

Kirchhoff^[3]在解决计算电气网络中电流问题时提出了图。他证明了利用反映给定网络的图的“支撑树”可以有效地求得解。

有机化学是图论的第三个发源地，早期奠定结构理论的著名有机化学家是 Couper, Butlerov 和 Kekulé。他们发现，用连接二顶点的边来表示两个原子间的共价键十分方便；这样，每个结构式就是一个图（若有重键时则为多重图）。为了说明结构理论的影响，我们引用 Sylvester^[4]的一段话：

“对新的原子理论，我指的是 Kekulé 的卓越发明。它和旧理论的关系犹如天文学中 Kepler 的理论和 Ptolemy 的理论的关系，以及 Darwin 的自然体系和 Linnaeus 体系的关系。后者是基于纯粹形式关系的规律，而超越出力能学的范畴；前者经过 Newton 完善后，这些定律允许有精确的算术定义”。

现在化学家们能根据简单图的结构来预言小的链烷和链烷醇的异构体数。甚至今天，学习有机化学的人被告知 C_3H_8 , C_4H_{10} 和 C_5H_{12} 分别有 1 个、2 个和 3 个异构体，这是因为“只能造出这么多的结构式”。化学异构体，尤其是链烷 C_nH_{2n+2} 的结构异构体的计数，是一个有趣的数学问题。对该问题，在 1874—1875 年间 Cayley 用了图论中树的概念把他 1857 年的结果^[5]推进了一步。

假若仅仅描述链烷中的碳原子，这些异构体和顶点度数至多为 4 的树之间存在着——对应(图1.4)。为了求出这种树的数目，Cayley 把问题变成先求出根树（其中有一个顶点与其它顶点不

同)数,然后再求非根树数。他对初始问题发现了一种解^[6-8],从而数出了链烷的结构异构体数。然而,他给出的数字仅对具有1—11个碳原子的链烷是正确的。

其它的化学家也开始研究这个问题^[9-14],在1931年 Henze 和 Blair 提出了对于链烷的异构体^[15]和链烷醇^[16]的满意的计数方法。他们的计算中曾存在误差,随后由 Perry^[17]加以校正。后来用计算机^[18]证实了 Perry 所得的数字。

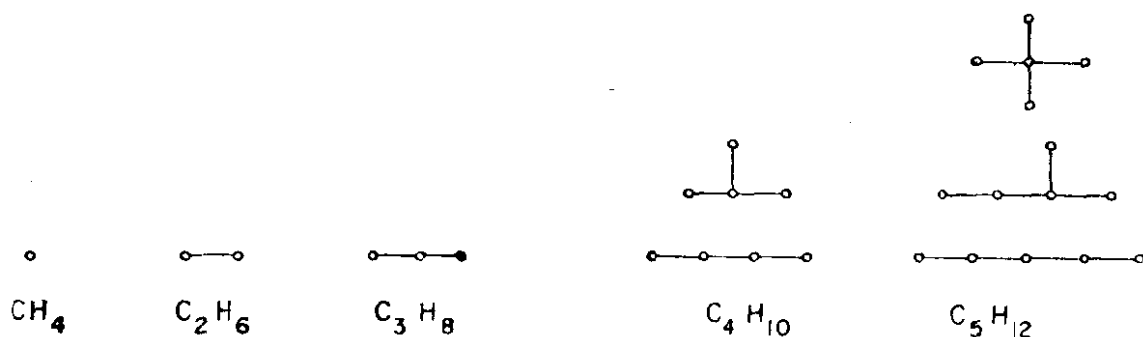


图1.4 至多具有5个顶点的树

在1932到1934年间, Blair 和 Henze 完成了链烷^[19]和烷基^[20]的所有结构异构体的计数。不象 Cayley 那样仅仅考虑结构异构体,他们还考虑了立体异构体¹⁾。他们还提出了可以求得乙烯^[21]和乙炔^[22]系的不饱和碳氢化合物的异构体数的方法,以及求得脂肪族化合物主要类型(有机酸、醛、烷基卤化物、酰胺、胺、酯、醚、酮和腈等)的结构异构体数的方法^[23]。

还应提及 J. K. Senior^[24]在1927—1951年的工作。在1930年左右,早期的化学异构体计数的经验方法已经过时,取代它的是更为严谨的方法。1935—1937年 Pólya^[27]发现了一个有效的定理,根据这个定理可以用更直接和更好的方法来解决计数问题。他对化学计数问题的贡献(在第三章讨论)标志着图的计数理论的一个新纪元的开始。

1) 结构(拓扑)异构包括链异构和位置异构,这里距离和角度是无关系的,立体异构包括非对映异构和对映异构。非手性和手性链烷的计数是最近完成的^[25]。

关于研究异构体计数问题的先驱者们的更详尽的论述可参阅参考文献〔26〕。

参 考 文 献

- 〔1〕 Harary, F. (1969). "Graph Theory", chapter 1, Addison-Wesley, Reading Mass, 1969.
- 〔2〕 Euler, L. (1736). *Comment. Acad. Sci. l. Petropolitanae*, 8, 128, translated in *Sci. Amer.* 189, 66(1953).
- 〔3〕 Kirchhoff, G. (1842). *Ann. Phys. Chem.* 72, 497.
- 〔4〕 Sylvester, J. J. (1878). *Amer. J. Math.*, 1, 64.
- 〔5〕 Cayley, A. (1857). *Philos. Mag.*, 13, 19.
- 〔6〕 Cayley, A. (1874). *Philos. Mag.*, 67, 444.
- 〔7〕 Cayley, A. (1875). *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 8, 1056.
- 〔8〕 Cayley, A. (1881). *Amer. J. Math.*, 4, 266.
- 〔9〕 Schiff, H. (1875). *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 8, 1542.
- 〔10〕 Losanitsch, S. M. (1897). *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 30, 1917.
- 〔11〕 Losanitsch, S. M. (1897). *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 30, 3059.
- 〔12〕 Hermann, F. (1880). *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 13, 792.
- 〔13〕 Hermann, F. (1897). *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 30, 2423.
- 〔14〕 Hermann, F. (1898). *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 31, 91.
- 〔15〕 Henze, H. R. and Blair, C. M. (1931). *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 3077.
- 〔16〕 Henze, H. R. and Blair, C. M. (1931). *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 3042.
- 〔17〕 Perry, D. (1932). *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 2918.
- 〔18〕 Lederberg, J. (1969). in "The Mathematical Sciences. A Collection of Essays", p. 37. (G. A. W. Boehm, editor). MIT Press, Cambridge, Mass.
- 〔19〕 Blair, C. M. and Henze, H. R. (1932). *J. Amer. Chem. Soc.* 54, 1538.
- 〔20〕 Blair, C. M. and Henze, H. R. (1932). *J. Amer. Chem. Soc.* 54, 1098.
- 〔21〕 Henze, H. R. and Blair, C. M. (1933). *J. Amer. Chem. Soc.* 55, 680.
- 〔22〕 Coffman, D. D. Blair, C. M. and Henze, H. R. (1933). *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 252.
- 〔23〕 Henze, H. R. and Blair, C. M. (1934). *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 157.
- 〔24〕 Senior, J. K. (1951). *J. Chem. Phys.*, 19, 865 及前面的文献。
- 〔25〕 Robinson, R. W., Harary, F. and Balaban, A. T., *Tetrahedron* (in press).
- 〔26〕 Rouvray, D. H. (1975). *Endeavour*, 34(121), 28
- 〔27〕 Pólya, G. (1937). *Acta Math.*, 68, 145.

第二章 图论简介

本章沿用本书的术语^[1]，文中材料首先来自作者为理论物理读者写的文章^[2]，其次来自一篇论文^[3]，该文中给出了基本定义和27个未解决的图的计数问题（其中许多目前已解决）^[4]。

我们把图 G 定义成一对集合 V 和 X ， V 是有限非空集合，称为顶点集合， X 是 V 中不同顶点构成的无序顶点对集合中的一个特定子集，称为边集。由这定义，每个图是有限的，并无自回路和多重边。在一些近期论文中，把如图2.1所示的这种图称为“密执安图”，以区别于其它种类的图。

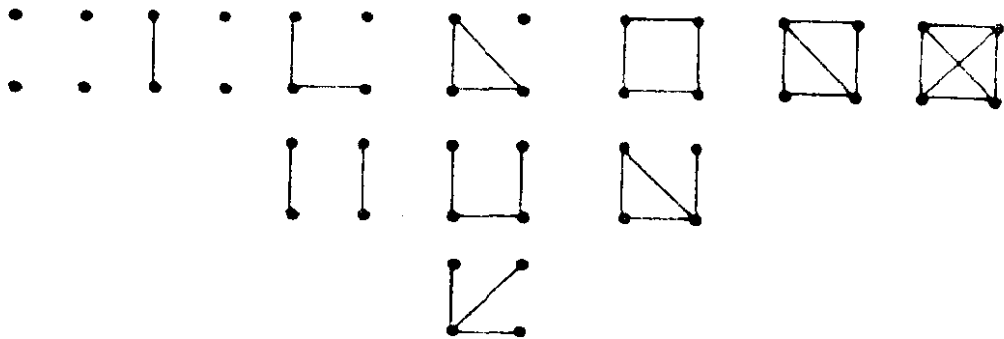


图2.1 全部具有4个顶点的图

当二顶点 u 和 v 由一条边 x 相连，我们称 $x = \{u, v\}$ 在 X 中， $x = uv$ ，也称 u 和 v 是邻接的，它们都和边 x 关联。当两个图的顶点集之间存在一一对应而保持邻接关系，则称这两个图同构（图2.2）。如把图的定义推广到允许多重边存在的情况，这种图称为多重图；如再允许圈存在，则称为广义图，也称为伪图；假若只允许圈不允许多重边，则该图称为圈图（图2.3）。

图中，一个头和尾都是顶点的序列，其中顶点和边交替，且每条边和它紧邻的两个顶点关联，这种序列称为途径。形如 v_0 ，