

## グラフから構造へ．ポリアの定理に足りないもの

○ 藤田 眞作

京都工芸繊維大学工芸学部物質工学科 (〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町)

[はじめに]

演者は立体化学の基本概念として「スフェリシティ (sphericity)」を提案し、それを基礎にした立体異性体数え上げ法として、USCI (unit-subduced-cycle-index) 法を開発し、その展開を図っている [1]。USCI 法は、(1) 三次元の化学構造 (立体異性体) の数え上げに使えるほか、(2) 対称性を加味した数え上げもおこなえるという強力な方法であるが、マーク表や USCI 表など群論の知識を必要とする。

一方、異性体の数え上げに関して、1930年代から広く使われているポリアの定理 [2] は、はじめから上記 (2) を考慮に入れていないことから、USCI 法に比較してより簡便に使用することができる。しかし、仔細に吟味してみると、上記 (1) に関して、ポリアの定理が数え上げているのは「グラフ」であり、「立体異性体」ではないことがあきらかになる。

この報告では、ポリアの定理に不足しているものが「スフェリシティ (sphericity)」の概念であることをあきらかにする。さらに、「スフェリシティをどのように考慮すべきか」を考察し、上記 (1) をおこなえる簡便な方法 (プロリガンド法) を提案する。

[プロリガンド法の概要]

簡単な例として、酢酸 ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ) のメチル基の三つの水素を F とキラルな置換基 p (鏡像の置換基を  $\bar{p}$  とする) で置換する場合を考えてみよう。メチル基の三つの水素に 1, 2, 3 の番号を振り、対称操作と番号の置換 (循環の積であらわす) の関係を調べると次の表のようになる。鏡映 (回映) 操作に相当する循環の積 (improper permutation と呼ぶ) には、上線を付け、置換基が鏡像体が変わること示しておく。

proper permutations		improper permutations	
$I \sim (1)(2)(3)$	$b_1^3$	$\sigma_{d(1)} \sim \overline{(1)(2\ 3)}$	$a_1 c_2$
$C_3 \sim (1\ 2\ 3)$	$b_3$	$\sigma_{d(2)} \sim \overline{(1\ 3)(2)}$	$a_1 c_2$
$C_3^2 \sim (1\ 3\ 2)$	$b_3$	$\sigma_{d(3)} \sim \overline{(1\ 2)(3)}$	$a_1 c_2$

循環 (cycle) を三つに分類し、それぞれ sphericity を考え、sphericity index (SI) を与える。proper permutation に含まれる循環 (長さを  $d$  とする) は、hemispheric cycle と呼び、SI として  $b_d$  を対応させる。improper permutation に含まれる循環のうち、長さが奇数のものを homospheric cycle と呼び、SI として  $a_d$  を対応させる。improper permutation に含まれる循環のうち、長さが偶数のものを enantiospheric cycle と呼び、SI として  $c_d$  を対応させる。このようにすると、各置換には、それらの積が対応する。これらの積を加えたものを CI-CF (cycle index with chirality fittingness) と称する。この場合は次のようになる:

$$\text{CI-CF} = \frac{1}{6}(b_1^3 + 2b_3 + 3a_1 c_2)$$

ポリアの定理の CI (cycle index) の同等物をうるには、 $a_d = c_d = b_d = s_d$  とおけばよい。このことは、一般的に証明でき、「ポリアの定理の方が、プロリガンド法に比較して情報量が少ない」ことがわかる。この事実は、上記太字で示した記述に対応する。

[文献] (1) Fujita, S. (1991) *Symmetry and Combinatorial Enumeration in Chemistry* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg). (2) Pólya, G. & Read, R. C. (1987) *Combinatorial Enumeration of Groups, Graphs, and Chemical Compounds* (Springer-Verlag, New York).