2O05

置換アルカンの立体異性体の数え上げ

○藤田 眞作
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科物質工学部門
(〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町)

[**はじめに**] モノ置換アルカンのモデルとしての根木 (rooted trees) の数え上げは，数学者 Cayley の 1870 年代の報告 [1] を嚆矢とする．化学の立場からの数え上げは，Henze および Blair [2] による．さらに，組み合わせ論的な数え上げは，1930 年代の Pólya によっておこなわれた [3]．これらはいずれも，グラフとしての数え上げで，立体異性体としての数え上げではない．1970 年代に Robinson らが，Pólya の方法を修正して，立体異性体としての根木の数え上げを報告している [4]．しかしながら，この報告とても，擬不斉やメソ異性体など，立体化学の基本的な概念を取り扱っていず，van't Hoff [5] や Fischer [6] 以来の立体化学の伝統を踏まえているとはいえない．

演者は，立体異性体の数え上げ方法として，「軌道のスフェリシティ(sphericity)」を加味した USCI (Unit-Subduced-Cycle-Index) 法を開発した [7]．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．

したがって，これらの群論の知識を必要としない簡便な方法の開発が望まれていた．最近，演者は，スフェリシティ概念を拡張して「循環のスフェリシティ」を定義し，これに基づいた立体異性体の数え上げ法として，プロリガンド法を開発した [8]．プロリガンド法は，(1) のみで (2) はできないが，その分 USCI 法より簡便であり，目的によっては十分に使えるので，現在その展開を図っているところである．

今回プロリガンド法を立体異性体としての根木 (モノ置換アルカン) に適用し，擬不斉やメソ異性などを取り入れた数え上げをおこなったので報告する．これにより，約 130 年間懸案であった問題が，化学的にも数学的にも満足できる仕方で解決したといえる．

[**プロリガンド法の概略**] プロリガンド法では，演者が提案したプロリガンド (proligands) およびプロ分子 (promolecules) の概念 [9] を応用する．プロリガンドは，キラリティの有無のみを考慮した置換基であり，これを骨格に置換させたものがプロ分子である．プロリガンド法を根木に適用するには,「プロリガンドが根付きのプロ分子とみなせる」ことから出発する．これにより，立体異性体としての根木は,「根付きのプロ分子が入れ子になった構造」とみなすことができ，再帰的な手法が使える．

例として，分子式 $C_{11}H_{23}OH$ をもち，**1** および **2** の構造式であらわされる 4,6-dimethylnonan-5-ol のアキラルな立体異性体を考える (互いにジアステレオマーで擬不斉の関係にある)．化学的な意味をもたせるため，これ以降は，通常の根木 (rooted trees) ではなく，根 (R)，幹 (stem)，および主節点 (P: principal node) を別立てとした植木 (planted trees) を三次元で考えることにする．**1** および **2** の構造式で，置換基を一まとめにして，プロリガンド p および $\overline{\mathrm{p}}$ (および H) と考えると，根付きのプロ分子 **3** および **4** が得られる.「根付きのプロ分子」は立体化学から見た名前で，グラフ理論の立場からは,「三次元植木 (planted 3D-trees)」といってもよい．

プロリガンドとして一まとめにした p の部分について，根 (R) と幹を補うと，**5** が得られる．同様の手順でプロリガンド X および Y (および H) を考えると，根付きのプロ分

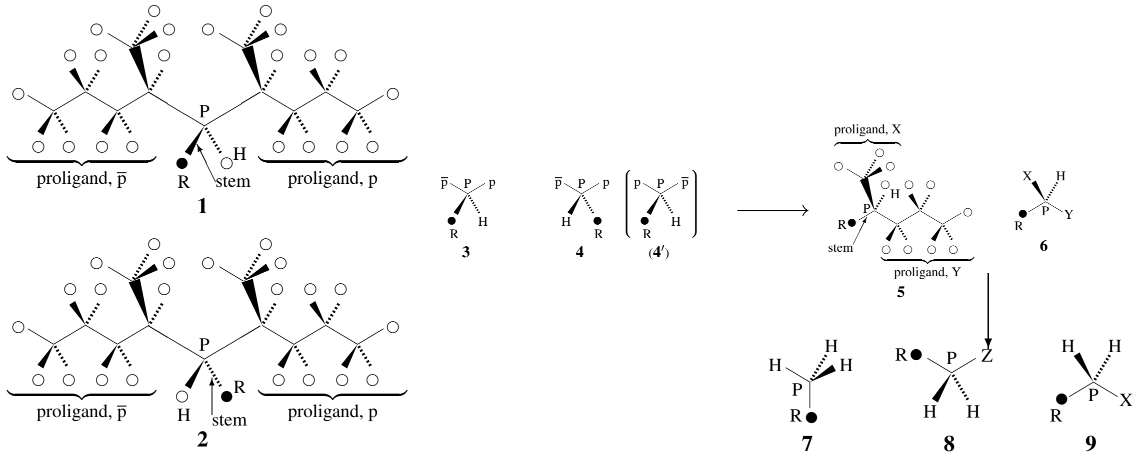

図 1: 立体異性体としての根木 (根付きのプロ分子の入れ子構造)

子**6**とみなせる．同様に根 (R) と幹を補う操作を続けると，プロリガンド X (実はメチル基) は，根付きのプロ分子**7**とみなせる．プロリガンド Y (実はプロピル基) は，根付きのプロ分子**8**とみなせる．このとき取り出したプロリガンド Z (実はエチル基) は，さらに根付きのプロ分子**9**となり，これに含まれるプロリガンド X (実はメチル基) は，根付きのプロ分子**7**とみなせる．この操作で得た根付きのプロ分子は，すべて同じ骨格から導かれたもの (メチル基の誘導体) とみなせる．したがって，**1**および**2**の構造式であらわされる根付きプロ分子は,「さらに下位の根付きプロ分子が入れ子になった構造」とみなすことができる．

表 1: モノ置換アルカンの立体異性体の個数

n	α_n	β_n	γ_n	B_n	C_n	R_n
0	1	1	1	1	0	1
1	1	1	-	1	0	1
2	1	1	1	1	0	1
3	2	2	-	2	0	2
4	3	5	1	4	1	4
5	5	11	-	8	3	8
6	8	28	2	18	10	17
7	14	74	-	44	30	39
8	23	199	5	111	88	89
9	41	551	-	296	255	211
10	69	1,553	11	811	742	507
11	122	4,436	-	2,279	2,157	1,238
12	208	12,832	28	6,520	6,312	3,057
13	370	37,496	-	18,933	18,563	7,639
14	636	110,500	74	55,568	54,932	19,241
15	1,134	328,092	-	164,613	163,479	48,865
16	1,963	980,491	199	491,227	489,264	124,906
17	3,505	2,946,889	-	1,475,197	1,471,692	321,198
18	6,099	8,901,891	551	4,453,995	4,447,896	830,219
19	10,908	27,012,286	-	13,511,597	13,500,689	2,156,010
20	19,059	82,300,275	1553	41,159,667	41,140,608	5,622,109

α_n: アキラルな planted 3D-trees;
β_n: アキラルおよびキラルな planted 3D-trees (エナンチオマーは別々に勘定),
γ_n: diploids としての planted 3D-trees;
B_n: アキラルおよびキラルな planted 3D-trees (エナンチオマー対を一つとして勘定),
C_n: キラルな planted 3D-trees (エナンチオマー対を一つとして勘定),
R_n: グラフとしての planted trees

[結果] 炭素数 20 までの数え上げの結果を表 1 としてまとめた．B_n は，炭素数 n のアキラルおよびキラルな planted 3D-trees (エナンチオマー対を一つとして勘定) の個数である．C_n は，キラルな planted 3D-trees (エナンチオマー対を一つとして勘定) の個数である．参考のため，グラフとしての個数 R_n も収録した．

[文献]

[1] Cayley A (1874) *Philos. Mag.*, **47**(4):444–446. [2] Henze HR, Blair CM (1931) *J. Am. Chem. Soc.*, **53**:3042–3046. [3] Pólya G (1937) *Acta Math.*, **68**:145–254; Pólya, G. & Read, R. C. (1987) *Combinatorial Enumeration of Groups, Graphs, and Chemical Compounds.* Springer-Verlag, New York. [4] Robinson RW, Harary F, Balaban AT (1976) *Tetrahedron*, **32**:355–361. [5] van't Hoff JH (1874) *Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles*, **9**:445–454. [6] Fisher E (1891) *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **24**:1836; **24**:2683. [7] Fujita S (1991) *Symmetry and Combinatorial Enumeration in Chemistry.* Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. [8] Fujita S (2005) *Theor. Chem. Acc.*, **113**:73–79; **113**:80–86; Fujita S (2006) *Theor. Chem. Acc.*, **115**:37–53. [9] Fujita S (1991) *Tetrahedron*, **47**:31–46