2O03

両側剰余類のスフェリシティの提案と組み合わせ論的数え上げへの応用

○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]

異性体の数え上げに関して，ポリアの定理 [1] が 1930 年代から広く使われている．ポリアの定理は，置換基のキラリティを考慮に入れていないため，meso 化合物や擬不斉 (pseudoasymmetry) が問題となるような立体異性体の数え上げには使用できない．

筆者は，**剰余類表現 *(あるいは対応する軌道)* のスフェリシティ**を組み合わせ論的な数え上げに応用し，USCI(unit-subduced-cycle-index) 法と名づけて，各種の立体異性体の数え上げ法を提案してきた [2]．さらに，ポリアの定理が立体異性体の数え上げに適用できないのは，**循環のスフェリシティ**を考慮していないためであることをあきらかにして，プロリガンド法という新しい数え上げ法を提案している [3]．

この講演では，**両側剰余類のスフェリシティ**を新たに提案し，プロリガンド法の別証を述べる．さらに，三つのスフェリシティが，密接に関係していることを論ずる．

[両側剰余類とそのスフェリシティ]

$\mathbf{D}_{2d}$ 対称のアレンを例にとる．$\mathbf{D}_{2d}$ の各対称操作に次のように連番を付ける．

$$\mathbf{D}_{2d} = \{\underbrace{I}_{1}, \underbrace{\sigma_{d(1)}}_{2}, \underbrace{S_4}_{3}, \underbrace{C_{2(1)}}_{4}, \underbrace{C_{2(3)}}_{5}, \underbrace{\sigma_{d(2)}}_{2}, \underbrace{S_4^3}_{3}, \underbrace{C_{2(3)}}_{5}\} \tag{1}$$

次に右側剰余類分解をおこなう．ここでは，$\mathbf{C}_s$ に関して分解し，生じた各剰余類に連番を付ける．

$$\mathbf{C}_s\backslash\mathbf{D}_{2d} = \{\underbrace{\mathbf{C}_sI}_{1}, \underbrace{\mathbf{C}_sS_4}_{2}, \underbrace{\mathbf{C}_sC_{2(3)}}_{3}, \underbrace{\mathbf{C}_sS_4^3}_{4}\} = \{\underbrace{\{1,2\}}_{1}, \underbrace{\{3,4\}}_{2}, \underbrace{\{5,6\}}_{3}, \underbrace{\{7,8\}}_{4}\} \tag{2}$$

この連番は，アレンの 4 つの置換位置に対応する．右側剰余類のそれぞれから，$\mathbf{C}_s$ による両側剰余類を作ると次のようになる．

$$\mathbf{C}_s\backslash\mathbf{D}_{2d}/\mathbf{C}_s = \{\underbrace{\mathbf{C}_sI\mathbf{C}_s}_{\mathrm{A}}, \underbrace{\mathbf{C}_sS_4\mathbf{C}_s}_{\mathrm{p}}, \underbrace{\mathbf{C}_sC_{2(3)}\mathbf{C}_s}_{\mathrm{B}}, \underbrace{\mathbf{C}_sS_4^3\mathbf{C}_s}_{\overline{\mathrm{p}}}\} \tag{3}$$

$$= \left\{\underbrace{\left\{\begin{matrix}\underbrace{\{1,2\}}_{1}\\ \underbrace{\{2,1\}}_{1}\end{matrix}\right\}}_{\mathrm{A}}, \underbrace{\left\{\begin{matrix}\underbrace{\{3,4\}}_{2}\\ \underbrace{\{8,7\}}_{4}\end{matrix}\right\}}_{\mathrm{p}}, \underbrace{\left\{\begin{matrix}\underbrace{\{5,6\}}_{3}\\ \underbrace{\{6,5\}}_{3}\end{matrix}\right\}}_{\mathrm{B}}, \underbrace{\left\{\begin{matrix}\underbrace{\{7,8\}}_{4}\\ \underbrace{\{4,3\}}_{2}\end{matrix}\right\}}_{\overline{\mathrm{p}}}\right\} \tag{4}$$

生じた両側剰余類は，右側剰余類表現の減縮 $(\mathbf{C}_s\backslash)\mathbf{D}_{2d}\downarrow\mathbf{C}_s$ に対応する．

$$(\mathbf{C}_s\backslash)\mathbf{D}_{2d}\downarrow\mathbf{C}_s = 2(\mathbf{C}_s\backslash)\mathbf{C}_s + (\mathbf{C}_1\backslash)\mathbf{C}_s \tag{5}$$

この対応から，両側剰余類のスフェリシティを定義することができる．式 4 の両側剰余類 A および B は，それぞれ homospheric であり，アキラルな置換基に対応させる．式 4 の p および $\overline{\mathrm{p}}$ は同一の両側剰余類であり，enantiospheric になる．ここでは，エナンチオメリックな一対の置換基に対応させる．生じたアレン誘導体 (ABp$\overline{\mathrm{p}}$) は，$\mathbf{C}_s$ 対称となる．右側剰余類から剰余類表現を作るのと連動して，両側剰余類から両側剰余類表現を作る．これにより，$\mathbf{C}_s$ 対称のアレン誘導体の対称性をあらわし，誘導体ごとの不動点の数の総計をもとめる．これと，対称操作ごとの不動点の数の総計とを比較することにより，プロリガンド法 [3] の別証をうることができる．

[文献] (1) Pólya, G. & Read, R. C. (1987) *Combinatorial Enumeration of Groups, Graphs, and Chemical Compounds* (Springer-Verlag, New York). (2) Fujita, S. (1991) *Symmetry and Combinatorial Enumeration in Chemistry* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg). (3) Fujita, S. (2005) *Theor. Chem. Acc.* **113**, 73–79, 80–86; Fujita, S. (2006) *Theor. Chem. Acc.* **115**, 37–53.