2O08

モノ置換アルカンの数え上げにおける不斉炭素および擬不斉炭素の個数

○藤田 眞作

湘南情報数理化学研究所 (〒258-0019 神奈川県足柄上郡大井町金子 479-7)

[はじめに] アルカンの数え上げおよびそれに必要なモノ置換アルカンの数え上げは，Pólya [1] や Robinson ら [2] によっておこなわれたが，例外的なメソ体・擬不斉については，立体化学的に重要であるにもかかわらず，考慮されていなかった．演者は最近，藤田のプロリガンド法 [3] を応用して，立体異性体としてのモノ置換アルカンおよびアルカンの数え上げをおこない，キラル・アキラルの区別，メソ体・擬不斉などの例外的な取り扱いにも成功した [4]．しかしながら，分子内部に含まれる不斉炭素および擬不斉炭素の個数が，数え上げの結果にどう影響するかの検討については，未着手であった．この報告では，不斉炭素と擬不斉炭素を区別して，それぞれの個数を評価する方法を検討したのち，モノ置換アルカンの数え上げをおこなう．

[方法] スフェリシティ指標に基づく関数 $a(x^d)$, $c(x^d)$, $b(x^d)$ を用いたアルキル基の再帰的な数え上げ [4] を拡張して，$x^k y^\ell z^m$ に関する多項式を求める関数を次のように定義する．

$$\text{アキラル:}\quad a(x^d, y^d, z^d) = \sum_{k=0}^{\infty}\left(\sum_{\ell=0}^{\infty}\left(\sum_{m=0}^{\infty}\alpha_{k\ell m}z^{dm}\right)y^{d\ell}\right)x^{dk} \tag{1}$$

$$\text{2 倍体:}\quad c(x^d, y^d, z^d) = \sum_{k=0}^{\infty}\left(\sum_{\ell=0}^{\infty}\left(\sum_{m=0}^{\infty}\gamma_{k\ell m}z^{dm}\right)y^{d\ell}\right)x^{dk} \tag{2}$$

$$\text{アキラル+エナンチオマー対}\times 2\text{:}\quad b(x^d, y^d, z^d) = \sum_{k=0}^{\infty}\left(\sum_{\ell=0}^{\infty}\left(\sum_{m=0}^{\infty}\beta_{k\ell m}z^{dm}\right)y^{d\ell}\right)x^{dk}. \tag{3}$$

ただし，x は炭素数，y は不斉炭素数，z は擬不斉炭素数を評価するための変数である．展開して得た項 $x^k y^\ell z^m$ の係数 $\alpha_{k\ell m}$, $\gamma_{k\ell m}$, および $\beta_{k\ell m}$ は，炭素 k 個，不斉炭素 ℓ 個，擬不斉炭素 m 個をもつモノ置換アルカン (それぞれの式の頭に示した種別) の個数をあらわす．

上記の式を評価するには，まず，ステレオイソグラム [5] を用いて，モノ置換アルカンを 5 種 (Type I〜Type V) に分類したのち，Type I および Type III の中心炭素を不斉炭素とみなし，Type V の中心炭素を擬不斉炭素とみなす．この定義に従い，上記の式 1–3 を得るための関数方程式 $a(x,y,z)$, $c(x^2,y^2,z^2)$, および $b(x,y,z)$ を求める．これらの関数方程式は，再帰的に用いることができる．たとえば，炭素数 $k=9$ のところは，炭素数 $k=8$ までの結果から計算でき，次のようになる．

$$\text{アキラル}\quad \sum\sum\alpha_{9\ell m}:\quad x^9(39+2y^2z) \tag{4}$$

$$\text{アキラル+エナンチオマー対}\times 2\quad \sum\sum\beta_{9\ell m}:\quad x^9\{39+204y+(250+2z)y^2+56y^3\} \tag{5}$$

$$\text{アキラル+エナンチオマー対}\quad \sum\sum\frac{1}{2}(\alpha_{9\ell m}+\beta_{9\ell m}):\quad x^9\{39+102y+(125+2z)y^2+28y^3\} \tag{6}$$

$$\text{エナンチオマー対}\quad \sum\sum\frac{1}{2}(\beta_{9\ell m}-\alpha_{9\ell m}):\quad x^9(102y+125y^2+28y^3) \tag{7}$$

$k=8$ までは，z の項はあらわれない．$k=9$ になって，はじめて z の項があらわれ，擬不斉炭素 1 個をもつモノ置換アルカン (アキラル) が 2 個存在することが示される．実際に，(R-butan-2-yl)(S-butan-2-yl)CH–L (L: モノ置換基) が該当の化合物 (2 個のジアステレオマー) であることが容易に確かめられる．

[結果] 求めた関数方程式に基づいて，上記の再帰計算を Maple 言語でプログラムした．炭素数 30 までのモノ置換アルカンの個数について，不斉炭素数と擬不斉炭素数に関して類別した値を求めた．実際に構造式を描いた個数と比較検証した結果を発表する．

[文献] (1) Pólya, G. & Read, R. C. (1987) *Combinatorial Enumeration of Groups, Graphs, and Chemical Compounds* (Springer-Verlag, New York). (2) Robinson, R. W.; Harary, F.; Balaban, A. T. (1976) *Tetrahedron* **32**, 355–361. (3) Fujita, S. (2005) *Theor. Chem. Acc.* **113**, 73–79, 80–86; Fujita, S. (2006) *Theor. Chem. Acc.* **115**, 37–53. (4) Fujita, S. (2007) *Theor. Chem. Acc.* **117**, 339–351, 353–370; Fujita, S. (2007) *J. Comput. Chem. Jpn.* **6**, 59–72, 73–90; Fujita, S. (2007) *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* **57**, 265–298, 299–340. (5) Fujita, S. (2004) *J. Org. Chem.* **69**, 3158–3165.