2O03

分子内部の分岐度を考慮したモノ置換アルカン異性体の数え上げ

○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**] モノ置換アルカンの数え上げについては，(a) グラフとしての数え上げ（Pólya [1]），(b) 三次元構造としての数え上げであるがメソ体・擬不斉について考慮していない取り扱い（Robinson ら [2]），(c) メソ体・擬不斉を考慮した三次元構造としての数え上げ（Fujita [3]) などが報告されている．これらの取り扱いは，与えられた炭素数 k をグラフ・三次元構造の共通の基準として分類し，非等価な異性体の個数を与えるものである．炭素数が少ない場合は，この取り扱いで十分であるが，炭素数が多い場合には，さらに詳細な分類が必要である．このために，(d) 不斉炭素および擬不斉炭素の個数を考慮した三次元構造としての数え上げ（Fujita [4]）をおこなったが，グラフには擬不斉炭素の概念がないため，共通の方法論とはならない．そこで，今回は分子内部の分岐度がを考慮したモノ置換アルカン異性体の数え上げをおこなった．分岐度は，グラフと三次元構造に共通であるので，これまでにない詳細な分類が可能になった．

[**方法**] 上記の (c) および (d) と同様に，藤田のプロリガンド法 [5] を応用する．分岐度を評価するため，分岐指標（branching indicators）を導入する: 第四級 q，第三級 t，第二級 s，第一級 p である．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 [3] を拡張して，$x^k q^{n_q} t^{n_t} s^{n_s} p^{n_p}$ に関する多項式を求める母関数を次のように定義する．

$$\text{アキラル:}\quad a(x,q,t,s,p) = \sum_{k=0}^{\infty}\left(\sum_{n_q=0}^{\infty}\left(\sum_{n_t=0}^{\infty}\left(\sum_{n_s=0}^{\infty}\left(\sum_{n_p=0}^{\infty}\alpha_{kn_qn_tn_sn_p}p^{n_p}\right)s^{n_s}\right)t^{n_t}\right)q^{n_q}\right)x^k \tag{1}$$

$$\text{ステリック:}\quad b(x,q,t,s,p) = \sum_{k=0}^{\infty}\left(\sum_{n_q=0}^{\infty}\left(\sum_{n_t=0}^{\infty}\left(\sum_{n_s=0}^{\infty}\left(\sum_{n_p=0}^{\infty}\beta_{kn_qn_tn_sn_p}p^{n_p}\right)s^{n_s}\right)t^{n_t}\right)q^{n_q}\right)x^k \tag{2}$$

$$\text{2 倍体:}\quad c(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2) = \sum_{k=0}^{\infty}\left(\sum_{n_q=0}^{\infty}\left(\sum_{n_t=0}^{\infty}\left(\sum_{n_s=0}^{\infty}\left(\sum_{n_p=0}^{\infty}\gamma_{kn_qn_tn_sn_p}p^{2n_p}\right)s^{2n_s}\right)t^{2n_t}\right)q^{2n_q}\right)x^{2k}. \tag{3}$$

ただし，x は炭素数を評価するための変数である．それぞれの項 $x^k q^{n_q} t^{n_t} s^{n_s} p^{n_p}$ の係数 $\alpha_{kn_qn_tn_sn_p}$, $\beta_{kn_qn_tn_sn_p}$, および $\gamma_{kn_qn_tn_sn_p}$ は，炭素 k 個，第四級炭素 n_q 個，第三級炭素 n_t 個，第二級炭素 n_s 個，および第一級炭素 n_p 個 ($k = n_q + n_t + n_s + n_p$) 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．

母関数 (式 1–式 3) を評価するため，再帰的な性質をもつ関数方程式を導出する．分岐度のそれぞれについて，モノ置換アルカンの個数をあらわす関数をもとめ，それらを足し合わせることにより，次のような関数方程式をうる．

$$\begin{aligned}
a(x,q,t,s,p) &= 1 + xp + xs\{a(x,q,t,s,p)-1\} + xt\left\{c(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2)-1\right\} \\
&\quad + xq\{a(x,q,t,s,p)-1\}\left\{c(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2)-1\right\} \qquad (4)\\
b(x,q,t,s,p) &= 1 + xp + xs\{b(x,q,t,s,p)-1\} + xt\{b(x,q,t,s,p)-1\}^2 \\
&\quad + \frac{xq}{3}\left\{[b(x,q,t,s,p)-1]^3 + 2[b(x^3,q^3,t^3,s^3,p^3)-1]\right\} \qquad (5)\\
c(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2) &= 1 + x^2p^2 + x^2s^2\left\{c(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2)-1\right\} \\
&\quad + x^2t^2\left\{c(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2)-1\right\}^2 \\
&\quad + \frac{x^2q^2}{3}\left\{[c(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2)-1]^3 + 2[c(x^6,q^6,t^6,s^6,p^6)-1]\right\}. \qquad (6)
\end{aligned}$$

これらの関数方程式は，再帰的な性質をもつ．すなわち，$k-1$ までの結果の母関数 (式 1–式 3) を，関数方程式 (式 4–式 6) の右辺に代入して展開すると，k の係数がえられる．この操作を順次繰り返して，母関数 (式 1–式 3) をもとめる．

ところが，モノ置換アルカンの最終的な分岐度は，内部の分岐度とは勘定の仕方とは異なるので，式 4–式 6 において，$p \to 1$, $s \to p$, $t \to s$ および $q \to t$ のように置き換えなければならない．この結果，次の式がえられる．これらの式は，再帰的な性質をもたない．

$$\begin{aligned}
B^{(a)}(x,q,t,s,p) &= 1 + x + xp\left\{a(x,q,t,s,p)-1\right\} + xs\left\{c(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2)-1\right\} \\
&\quad + xt\left\{a(x,q,t,s,p)-1\right\}\left\{c(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2)-1\right\} \qquad (7)\\
B^{(b)}(x,q,t,s,p) &= 1 + x + xp\left\{b(x,q,t,s,p)-1\right\} + xs\left\{b(x,q,t,s,p)-1\right\}^2 \\
&\quad + \frac{xt}{3}\left\{[b(x,q,t,s,p)-1]^3 + 2[b(x^3,q^3,t^3,s^3,p^3)-1]\right\} \qquad (8)\\
B^{(c)}(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2) &= 1 + x^2 + x^2p^2\left\{c(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2)-1\right\} \\
&\quad + x^2s^2\left\{c(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2)-1\right\}^2 \\
&\quad + \frac{x^2t^2}{3}\left\{[c(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2)-1]^3 + 2[c(x^6,q^6,t^6,s^6,p^6)-1]\right\}. \qquad (9)
\end{aligned}$$

最終的に，アキラルなモノ置換アルカンの個数を与える母関数 $B^{(A)}(x,q,t,s,p)$，キラルな個数を与える母関数 $B^{(C)}(x,q,t,s,p)$，全体の個数を与える母関数 $B^{(B)}(x,q,t,s,p)$ は，次のようになる．

$$\begin{aligned}
B^{(A)}(x,q,t,s,p) &= B^{(a)}(x,q,t,s,p) \qquad (10)\\
B^{(C)}(x,q,t,s,p) &= \frac{1}{2}\left\{B^{(b)}(x,q,t,s,p) - B^{(a)}(x,q,t,s,p)\right\} \qquad (11)\\
B^{(B)}(x,q,t,s,p) &= \frac{1}{2}\left\{B^{(a)}(x,q,t,s,p) + B^{(b)}(x,q,t,s,p)\right\}. \qquad (12)
\end{aligned}$$

一方，グラフとして取り扱うと，三次元の場合の式 4–式 6 に相当する式として，次の式がえられる．

$$\begin{aligned}
r(x,q,t,s,p) &= 1 + xp + xs\left\{r(x,q,t,s,p)-1\right\} \\
&\quad + \frac{xt}{2}\left\{[r(x,q,t,s,p)-1]^2 + [r(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2)-1]\right\} \\
&\quad + \frac{xq}{6}\left\{[r(x,q,t,s,p)-1]^3 + 2[r(x^3,q^3,t^3,s^3,p^3)-1]\right. \\
&\quad \left. + 3[r(x,q,t,s,p)-1][r(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2)-1]\right\}. \qquad (13)
\end{aligned}$$

この式は，再帰的である．関数方程式 13 よりえた母関数から，グラフとしての全体の個数を与える母関数が次のようにえられる．これは，式 13 において，$p \to 1$, $s \to p$, $t \to s$ および $q \to t$ のように置換したものである．

$$\begin{aligned}
B^{(R)}(x,q,t,s,p) &= 1 + x + xp\left\{a(x,q,t,s,p)-1\right\} \\
&\quad + \frac{xs}{2}\left\{[r(x,q,t,s,p)-1]^2 + [r(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2)-1]\right\} \\
&\quad + \frac{xt}{6}\left\{[r(x,q,t,s,p)-1]^3 + 2[r(x^3,q^3,t^3,s^3,p^3)-1]\right. \\
&\quad \left. + 3[r(x,q,t,s,p)-1][r(x^2,q^2,t^2,s^2,p^2)-1]\right\}. \qquad (14)
\end{aligned}$$

グラフに関する式 14 は，三次元の場合の式 10–式 12 に相当する（グラフの場合はアキラル・キラルの区別はないことに注意）．

[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 20 までのモノ置換アルカンの個数について，内部の分岐度に関して類別した値を求めた．グラフの場合と三次元の場合を比較検討した結果および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. (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. (4) Fujita, S. (2008) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 193–219. (5) Fujita, S. (2005) *Theor. Chem. Acc.* **113**, 73–79, 80–86; Fujita, S. (2006) *Theor. Chem. Acc.* **115**, 37–53.