

USCI法によるキュバン誘導体の数え上げ

○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]

化合物を USCI (Unit Subduced Cycle Index) 法によって数え上げるには、マーク表、マーク表の逆行列、USCI 表、USCI-CF (Unit Subduced Cycle Index with Chirality Fittingness) 表をあらかじめ計算しておく必要がある [1]。筆者は、 O_h 点群について、正八面体骨格をもつ金属錯体を数え上げている [2,3]。その際に個別に必要な USCI と USCI-CF を報告したが、USCI 表と USCI-CF 表を一般的に報告してはいなかった。今回、 O_h 点群の USCI 表と USCI-CF 表の全体を報告するとともに、同じ O_h 点群に属するキュバンの誘導体の数え上げを報告する。

[USCI 表, USCI-CF 表の作成]

演者の提案している USCI 法に必要な USCI 表および USCI-CF 表は、剰余類表現 (coset representations) の減縮 (subduction) という概念 [1] による。 O_h 点群は、位数 48 であり、次のような対称操作で構成されている。

$$O_h = \left\{ I, C_{2(1)}, C_{2(2)}, C_{2(3)}; C_{3(1)}, C_{3(3)}, C_{3(2)}, C_{3(4)}, C_{3(1)}^2, C_{3(4)}^2, C_{3(3)}^2, C_{3(2)}^2, C_{2(6)}', C_{2(1)}', C_{2(4)}', C_{2(2)}', C_{2(5)}', C_{2(3)}', C_{4(3)}^3, C_{4(3)}, C_{4(3)}^3, C_{4(1)}, C_{4(2)}, C_{4(2)}^3; i, \sigma_{h(3)}, \sigma_{h(2)}, \sigma_{h(1)}, S_{6(1)}^5, S_{6(3)}^5, S_{6(2)}^5, S_{6(4)}^5, S_{6(1)}, S_{6(4)}, S_{6(3)}, S_{6(2)}, \sigma_{d(1)}, \sigma_{d(6)}, \sigma_{d(2)}, \sigma_{d(4)}, \sigma_{d(3)}, \sigma_{d(5)}, S_{4(3)}, S_{4(3)}^3, S_{4(1)}, S_{4(1)}^3, S_{4(2)}^3, S_{4(2)} \right\} \quad (1)$$

O_h は、共役群を一つと考えれば、次の 33 個の部分群を含んでいる。これらを一まとめにして、必須部分群集合 (a non-redundant set of subgroups (SSG)) と称する。

$$SSG_{O_h} = \left\{ C_1, C_2, C_2', C_s, C_s', C_i, C_3, C_4, S_4, D_2, D_2', C_{2v}, C_{2v}', C_{2v}'', C_{2h}, C_{2h}', D_3, C_{3v}, C_{3i}, D_4, C_{4v}, C_{4h}, D_{2d}, D_{2d}', D_{2h}, D_{2h}', T, D_{3d}, D_{4h}, O, T_h, T_d, O_h \right\} \quad (2)$$

これらの部分群に関して、剰余類表現を考えることができ、Burnside [4] に従って、それぞれの剰余類にマーク (mark) を帰属することができる。たとえば、キュバン誘導体の数え上げに必要な剰余類表現は $O_h(/C_{3v})$ であり、帰属されるマークは、マーク表として文献 [2, 第 1 表] にてすでに報告している。マーク表の中から、ある部分群に相当するマークを選び出して、それをその部分群のマークとみなすと、その部分群の剰余類表現に分解される。この分解を剰余類表現の減縮と称し [1, 第 9 章]、それぞれに USCI を割り当てる。また、置換するリガンドのキラリティーを考慮する場合には、各剰余類表現のスフェリシティ (sphericity) を考え、キラリティー適合性 (chirality fittingness) を考慮した USCI-CF を割り当てる [5]。表 1 に剰余類表現 $O_h(/C_{3v})$ の減縮の結果を例示する。USCI 表 (USCI-CF 表) は、表 1 の 33 個の USCI (USCI-CF) を 1 行として含むものであり、剰余類表現 33 個 (行) と減縮の部分群 33 個 (列) の組み合わせのそれぞれについて計算する。全体として 33×33 の表となり膨大なので、この予稿では省略するが、発表の際には全体像を示す予定である。

[PCI 法]

USCI 法は、USCI 表および USCI-CF 表に基づく数え上げ法の総称であるが、大まかに 4 種類の数え上げ法を含んでいる [1]。いずれの方法でも異性体を対称性によって類別して数え上げることができるが、本講演では、PCI (Partial Cycle Index) 法 [1] を利用する。PCI-CF (PCI) は、USCI-CF 表 (USCI-表) の該当行 (キュバン誘導体のときは、 $O_h(/C_{3v})$ 行、表 1 の該当列) を行ベクトルとみなし、マーク表の逆行列 [2, 第 2 表] の該当列 (表 1 では、 C_1 列と C_s' 列を抜き出して表示) を列ベクトルとして掛け合わせたもの (一種の内積) である。一部分を例示すると次のようになる。

$$PCI-CF(C_1) = \frac{1}{48}b_1^8 - \frac{1}{16}b_2^4 - \frac{1}{8}b_2^4 - \frac{1}{16}c_2^4 - \frac{1}{8}a_1^4c_2^2 - \frac{1}{48}c_2^4 - \frac{1}{12}b_1^2b_3^2 + \frac{1}{24}b_4^2$$

表 1: Subduction of $\mathbf{O}_h(/C_{3v})$

subgroup ($\downarrow \mathbf{G}_j$)	subduction ($\mathbf{O}_h(/C_{3v}) \downarrow \mathbf{G}_j$)	USCI-CF	USCI	coefficient for PCI and CI		
				\mathbf{C}_1	\mathbf{C}'_s	total (CI)
\mathbf{C}_1	$8\mathbf{C}_1(/C_1)$	b_1^8	s_1^8	1/48	0	1/48
\mathbf{C}_2	$4\mathbf{C}_2(/C_1)$	b_2^4	s_2^4	-1/16	0	1/16
\mathbf{C}'_2	$4\mathbf{C}'_2(/C_1)$	b_2^4	s_2^4	-1/8	0	1/8
\mathbf{C}_s	$4\mathbf{C}_s(/C_1)$	c_2^4	s_2^4	-1/16	0	1/16
\mathbf{C}'_s	$2\mathbf{C}'_s(/C_1) + 4\mathbf{C}'_s(/C'_s)$	$a_1^4 c_2^2$	$s_1^4 s_2^2$	-1/8	1/4	1/8
\mathbf{C}_i	$4\mathbf{C}_i(/C_1)$	c_2^4	s_2^4	-1/48	0	1/48
\mathbf{C}_3	$2\mathbf{C}_3(/C_1) + 2\mathbf{C}_3(/C_3)$	$b_1^2 b_3^2$	$s_1^2 s_3^2$	-1/12	0	1/6
\mathbf{C}_4	$2\mathbf{C}_4(/C_1)$	b_4^2	s_4^2	0	0	1/8
\mathbf{S}_4	$2\mathbf{S}_4(/C_1)$	c_4^2	s_4^2	0	0	1/8
\mathbf{D}_2	$2\mathbf{D}_2(/C_1)$	b_4^2	s_4^2	1/24	0	0
\mathbf{D}'_2	$2\mathbf{D}'_2(/C_1)$	b_4^2	s_4^2	1/8	0	0
\mathbf{C}_{2v}	$2\mathbf{C}_{2v}(/C_1)$	c_4^2	s_4^2	1/8	0	0
\mathbf{C}'_{2v}	$2\mathbf{C}'_{2v}(/C_s) + 2\mathbf{C}'_{2v}(/C'_s)$	a_2^4	s_2^4	1/8	-1/4	0
\mathbf{C}''_{2v}	$2\mathbf{C}''_{2v}(/C_1) + 2\mathbf{C}''_{2v}(/C'_s)$	$a_2^2 c_4$	$s_2^2 s_4$	1/4	-1/4	0
\mathbf{C}_{2h}	$2\mathbf{C}_{2h}(/C_1)$	c_4^2	s_4^2	1/8	0	0
\mathbf{C}'_{2h}	$\mathbf{C}'_{2h}(/C_1) + 2\mathbf{C}'_{2h}(/C_s)$	$a_2^2 c_4$	$s_2^2 s_4$	1/4	-1/4	0
\mathbf{D}_3	$\mathbf{D}_3(/C_1) + \mathbf{D}_3(/C_3)$	$b_2 b_6$	$s_2 s_6$	1/4	0	0
\mathbf{C}_{3v}	$2\mathbf{C}_{3v}(/C_s) + 2\mathbf{C}_{3v}(/C_{3v})$	$a_1^2 a_3^2$	$s_1^2 s_3^2$	1/4	-1/2	0
\mathbf{C}_{3i}	$\mathbf{C}_{3i}(/C_1) + \mathbf{C}_{3i}(/C_3)$	$c_2 c_6$	$s_2 s_6$	1/12	0	1/6
\mathbf{D}_4	$\mathbf{D}_4(/C_1)$	b_8	s_8	0	0	0
\mathbf{C}_{4v}	$2\mathbf{C}_{4v}(/C'_s)$	a_4^2	s_4^2	0	0	0
\mathbf{C}_{4h}	$\mathbf{C}_{4h}(/C_1)$	c_8	s_8	0	0	0
\mathbf{D}_{2d}	$2\mathbf{D}_{2d}(/C_s)$	a_4^2	s_4^2	0	0	0
\mathbf{D}'_{2d}	$\mathbf{D}'_{2d}(/C_1)$	c_8	s_8	0	0	0
\mathbf{D}_{2h}	$\mathbf{D}_{2h}(/C_1)$	c_8	s_8	-1/6	0	0
\mathbf{D}'_{2h}	$\mathbf{D}'_{2h}(/C_s) + \mathbf{D}_{2h}(/C'_s)$	a_4^2	s_4^2	-1/2	1/2	0
\mathbf{T}	$2\mathbf{T}(/C_3)$	b_4^2	s_4^2	1/12	0	0
\mathbf{D}_{3d}	$\mathbf{D}_{3d}(/C_s) + \mathbf{D}_{3d}(/C_{3v})$	$a_2 a_6$	$s_2 s_6$	-1/2	1/2	0
\mathbf{D}_{4h}	$\mathbf{D}_{4h}(/C'_s)$	a_8	s_8	0	0	0
\mathbf{O}	$\mathbf{O}(/C_3)$	b_8	s_8	-1/4	0	0
\mathbf{T}_h	$\mathbf{T}_h(/C_3)$	c_8	s_8	-1/12	0	0
\mathbf{T}_d	$2\mathbf{T}_d(/C_{3v})$	a_4^2	s_4^2	-1/4	1/2	0
\mathbf{O}_h	$\mathbf{O}_h(/C_{3v})$	a_8	s_8	1/2	-1/2	0

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{8}b_4^2 + \frac{1}{8}c_4^2 + \frac{1}{8}a_2^4 + \frac{1}{4}a_2^2 c_4 + \frac{1}{8}c_4^2 + \frac{1}{4}a_2^2 c_4 + \frac{1}{4}b_2 b_6 + \frac{1}{4}a_1^2 a_3^2 + \frac{1}{12}c_2 c_6 \\
& - \frac{1}{6}c_8 - \frac{1}{2}a_4^2 + \frac{1}{12}b_4^2 - \frac{1}{2}a_2 a_6 - \frac{1}{4}b_8 - \frac{1}{12}c_8 - \frac{1}{4}a_4^2 + \frac{1}{2}a_8
\end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned}
\text{PCI-CF}(\mathbf{C}_2) = & \frac{1}{8}b_4^2 - \frac{1}{8}b_4^2 - \frac{1}{8}c_4^2 - \frac{1}{8}b_4^2 - \frac{1}{8}b_4^2 - \frac{1}{8}c_4^2 - \frac{1}{8}a_2^2 - \frac{1}{8}c_4^2 + \frac{1}{4}b_8 \\
& + \frac{1}{4}a_4^2 + \frac{1}{4}c_8 + \frac{1}{4}a_4^2 + \frac{1}{4}c_8 + \frac{1}{4}c_8 + \frac{1}{4}a_4^2 - a_8
\end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned}
\text{PCI-CF}(\mathbf{C}'_2) = & \frac{1}{4}b_4^2 - \frac{1}{4}b_4^2 - \frac{1}{4}a_2^2 c_4 - \frac{1}{4}a_2^2 c_4 - \frac{1}{2}b_2 b_6 \\
& + \frac{1}{2}a_4^2 + \frac{1}{2}a_2 a_6 + \frac{1}{2}b_8 - \frac{1}{2}a_8
\end{aligned} \tag{5}$$

$$\text{PCI-CF}(\mathbf{C}_s) = \frac{1}{8}c_2^4 - \frac{1}{4}c_4^2 - \frac{1}{4}a_2^2 c_4 - \frac{1}{8}c_4^2 + \frac{1}{4}c_8 + \frac{1}{4}a_4^2 \tag{6}$$

$$\text{PCI-CF}(\mathbf{C}'_s) = \frac{1}{4}a_1^4 c_2^2 - \frac{1}{4}a_2^4 - \frac{1}{4}a_2^2 c_4 - \frac{1}{4}a_2^2 c_4 - \frac{1}{2}a_1^2 a_3^2 + \frac{1}{2}a_4^2 + \frac{1}{2}a_2 a_6 + \frac{1}{2}a_4^2 - \frac{1}{2}a_8 \tag{7}$$

$$\text{PCI-CF}(\mathbf{C}_i) = \frac{1}{24}c_2^4 - \frac{1}{8}c_4^2 - \frac{1}{4}a_2^2 c_4 - \frac{1}{6}c_2 c_6 + \frac{1}{12}c_8 + \frac{1}{4}a_4^2 + \frac{1}{2}a_2 a_6 + \frac{1}{6}c_8 - \frac{1}{2}a_8 \tag{8}$$

(以下省略)

これらの 33 個の PCI-CF を合計すると、キュバン誘導体の全体を数え上げる CI-CF (cycle index with chirality fittingness) を求めることができる。このとき、表 1 の total の列で示したように、基本的な巡回

群以外の項はすべて消えてしまう。この列を係数とする CI-CF (PCI-CF の和に等しい) を計算すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \text{CI-CF}(\mathbf{O}_h) &= \frac{1}{48}b_1^8 + \frac{1}{16}b_2^4 + \frac{1}{8}b_2^4 + \frac{1}{16}c_2^4 + \frac{1}{8}a_1^4c_2^2 + \frac{1}{48}c_2^4 + \frac{1}{6}b_1^2b_3^2 + \frac{1}{8}b_4^2 + \frac{1}{8}c_4^2 + \frac{1}{6}c_2c_6 \\ &= \frac{1}{48}b_1^8 + \frac{3}{16}b_2^4 + \frac{1}{6}b_1^2b_3^2 + \frac{1}{8}b_4^2 + \frac{1}{12}c_2^4 + \frac{1}{6}c_2c_6 + \frac{1}{8}a_1^4c_2^2 + \frac{1}{8}c_4^2 \end{aligned} \quad (9)$$

ここでは、式 9 を、PCI-CF の総計として求めたが、演者が提案しているプロリガンド法 (the proligrand method) [6], マーキャラクター法 (the markaracter method) [7], 特性単項式法 (the characteristic monomial method) [8] を用いても導出することができる。有名なボリアの定理を用いる方法 [9] は、キラリティー適合性を考慮しない場合のプロリガンド法に相当し、具体的には $s_d = a_d = b_d = c_d$ と置いて、CI-CF を CI に縮退させたものである [10]。Eq. 9 は縮退して次のようになる。

$$\text{CI}(\mathbf{O}_h) = \frac{1}{48}s_1^8 + \frac{3}{16}s_2^4 + \frac{1}{6}s_1^2s_3^2 + \frac{1}{8}s_4^2 + \frac{1}{12}s_2^4 + \frac{1}{6}s_2c_6 + \frac{1}{8}s_1^4s_2^2 + \frac{1}{8}s_4^2 \quad (10)$$

[キューバン誘導体の数え上げ]

図 1 に示すキューバン骨格を考え、置換位置に 1~8 の番号を付す。次に示す置換基 (プロリガンド) のなか

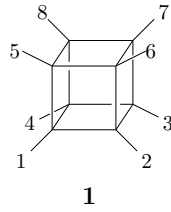


図 1: Numbering of the eight positions of cubane (1)

ら、重複を許して 8 個を選び、1 に置換させる。

$$\mathbf{L} = \{H, A, W, X, Y, Z; p, \bar{p}; q, \bar{q}\} \quad (11)$$

ただし、H, A, W, X, Y, Z はアキラルなプロリガンドを示す。また、p, q, \bar{p} , \bar{q} はキラルなプロリガンドを示し、p/ \bar{p} , q/ \bar{q} は、それぞれエナンチオメリックな対をあらわす。PCI 法 [1] によれば、

$$a_d = H^d + A^d + W^d + X^d + Y^d + Z^d \quad (12)$$

$$b_d = H^d + A^d + W^d + X^d + Y^d + Z^d + p^d + \bar{p}^d + q^d + \bar{q}^d \quad (13)$$

$$c_d = H^d + A^d + W^d + X^d + Y^d + Z^d + 2p^{d/2}\bar{p}^{d/2} + 2q^{d/2}\bar{q}^{d/2} \quad (14)$$

を上記式 3 以下 PCI-CF に代入すると、数え上げ多項式がえられる。展開してえられた多項式中の $H^h A^a W^w X^x Y^y Z^z p^p \bar{p}^{\bar{p}} q^q \bar{q}^{\bar{q}}$ の項は、 h 個の H, a 個の A, w 個の W, x 個の X, y 個の Y, z 個の Z, p 個の p, \bar{p} 個の \bar{p} , q 個の q, \bar{q} 個の \bar{q} が置換したキューバン誘導体のうち該当の点群に属する誘導体の個数を示す。式 12~14 を式 9 に代入して、同様に取り扱くと、誘導体の個数の総計となる。

[結果の図解と議論]

置換基がアキラルなプロリガンドであるときの例として、 H^5XYZ であらわされるキューバン誘導体を考える。式 3 からは、 H^5XYZ の係数として 4 がえられ、無対称 (C_1) のキューバン誘導体は 4 個存在する (エナンチオメリック対を 1 個として勘定)。また、式 7 からは、 C'_s 対称の H^5XYZ 誘導体は、6 個存在することが示される。これらを図示したのが図 2 である。一方、式 9 からは、 H^5XYZ の係数として 10 がえられ、合計が 10 個であることがわかる。これらは、図 2 に示した誘導体で尽くされていることがわかる。

置換基がアキラルとキラルプロリガンドの両方から選ばれる場合の例として、 $H^5Xp\bar{p}$ であらわされるキューバン誘導体を考える。式 3 からは、 $H^5Xp\bar{p}$ の係数として 5 がえられ、無対称 (C_1) のキューバン誘導体は 5 個存在する (エナンチオメリック対を 1 個として勘定)。また、式 7 からは、 C'_s 対称の $H^5Xp\bar{p}$ 誘導体は、4 個存在することが示される。これらを図示したのが図 3 である。一方、式 9 からは、 $H^5Xp\bar{p}$ の係数として 9 がえられ、合計が 9 個であることがわかる。これらは、図 3 に示した誘導体で尽くされていることがわかる。

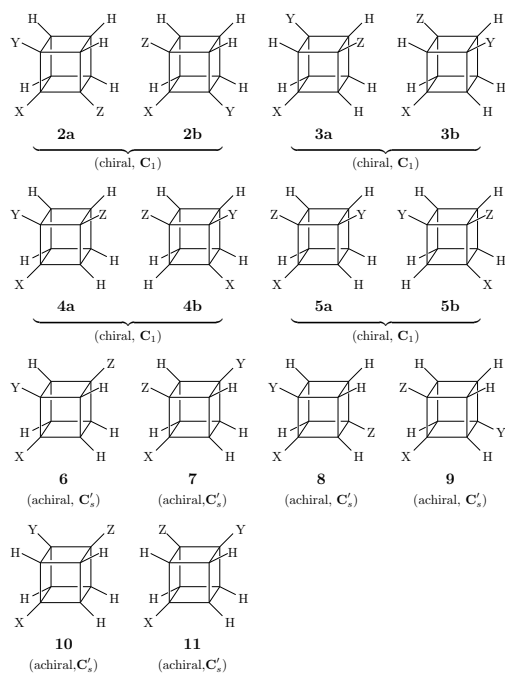


図 2: Cubane derivatives with H^5XYZ

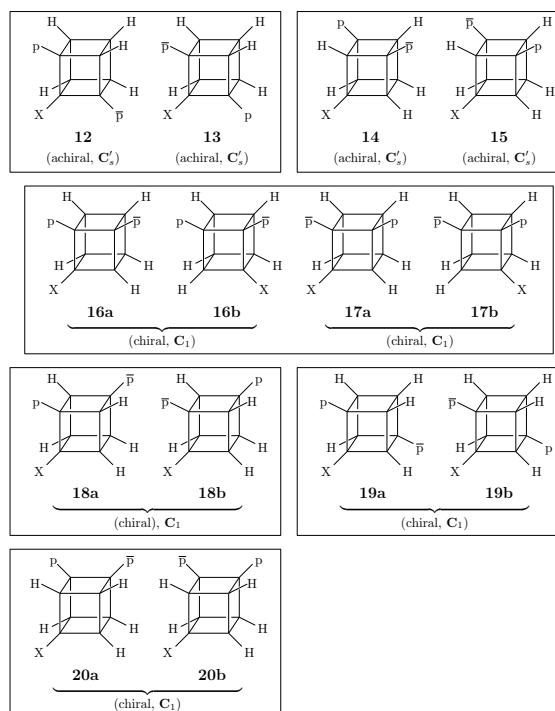


図 3: Cubane derivatives with $H^5Xp\bar{p}$

図 3 で枠で囲んだのは、立体異性体である。枠内の立体異性体をまとめて 1 個と勘定すれば、式 10 が使える。すなわち、プロリガンド p/\bar{p} と q/\bar{q} をグラフとみなして、 \hat{p} と \hat{q} と考えると、 L (Eq. 11) は縮退して次のようになる。

$$L' = \{H, A, W, X, Y, Z, \hat{p}, \hat{q}\} \quad (15)$$

これに応じて、Eq. 12~Eq. 14 は、次に示すように縮退する。

$$s_d = H^d + A^d + W^d + X^d + Y^d + Z^d + \hat{p}^d + \hat{q}^d \quad (16)$$

この式を、式 10 に代入して展開する。この場合、 $H^5X\hat{p}^2$ の係数は、6 となり、立体異性体を 1 個として勘定した場合の個数を示す。図 3 の枠の数は 6 であり、この結果を支持している。

従来の立体化学では、図 3 の 12 と 13 の関係や 14 と 15 の関係 (ジアステレオメリックな関係) は擬不斉 (pseudosymmetry) として、例外的に取り扱われて来た。これは、形式的には、図 2 の 2a と 2b の関係や 3a と 3b の関係 (エナンチオメリックな関係) であらわされる不斉 (asymmetry, 正確には dissymmetry) と同列に取り扱おうという発想である。この発想に従い同列に扱おうと矛盾がでてしまうが、従来の立体化学の枠組の中では、修正する方法が構築できない。このため、従来の立体化学の枠組を守るとすれば、「擬不斉」という術語を造語して例外的に取り扱うことにし、この矛盾に目をつむってしまうという方法論にならざるをえない。今回の組み合わせ論的な数え上げにより、「擬不斉」は「例外」ではなく、一貫した理論的な枠組の中に定式化されたといえる。

[文献]

- [1] S. Fujita, *Symmetry and Combinatorial Enumeration in Chemistry* Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, (1991). [2] S. Fujita *Polyhedron*, **12**, 95–110 (1993). [3] S. Fujita, N. Matsubara, *Internet Electronic Journal of Molecular Design*, **2**, 224–241 (2003). [4] W. Burnside, *Theory of Groups of Finite Order*, 2nd ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge (1911). [5] S. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3390–3397 (1990). [6] S. Fujita, *Theor. Chem. Acc.*, **113**, 73–79, (2005); **113**, 80–86, (2005); **115**, 37–53, (2006)). [7] S. Fujita, *Theor. Chim. Acta*, **91**, 291–314 (1995); **91**, 315–332 (1995)). [8] S. Fujita, *Theor. Chem. Acc.*, **99**, 224–230 (1998); S. Fujita, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **40**, 1101–1112 (2000). [9] G. Pólya and R. C. Read, *Combinatorial Enumeration of Groups, Graphs, and Chemical Compounds*, Springer-Verlag, New York (1987). [10] S. Fujita, *Croat. Chem. Acta*, **79**, 411–427, (2006).