

共役系骨格の結び目理論に基づく分類の試み

大前 貴之

山口県立大学附属地域共生センター

Knot Theoretical Studies about Classification of Conjugated Systems

Takayuki OHMAE

YPU Center for Cooperative Community Development

要旨

結び目理論を用いて、共役系の骨格構造を研究した。この結果、結び目理論に基づく新たな視点から共役系を分類できることが明らかになった。これによって、構造活性相関の新たな変数として結び目不変量などを用いることの根拠が与えられた。また結び目や絡み目の成分数などを用いることで、従来ひとつのカテゴリーに分類されてきた構造異性体をより詳細に分類できることも明らかになった。

キーワード：共役系、結び目、絡み目、ライデマイスター移動

Abstract

Conjugated systems were studied by a knot theory. As a result, it became clear that we could classify conjugated systems from a knot theoretical viewpoint. This result made it possible to use knot theoretical quantities as a new variable of structure activity correlation. In addition, a knot theory provided a clue to a classification method of structural isomers.

Keywords: Conjugated system, Knot, Link, Reidemeister moves

1. はじめに

共役系の構造とその反応性の関係を明らかにするという研究テーマは理論化学における新たな研究方法の試金石のひとつであり、これまでも量子化学的手法やグラフ論的手法などの有効性がこれによってテストされると同時に、この問題に対する理解が深められてきた [1 - 5]. 本論では、グラフ理論と同様に構造の位相幾何学的性質を解明する研究方法のひとつである結び目理論を応用し、共役系の構造の新たな分類方法について検討する。分類法自体には学問的または実用的意味はないが、結び目理論に基づく共役系の分類が可能になることによって、構造活性相関の新たな変数として結び目不変量 [6a] を用いることの根拠や異性体に対する新たな視点を得られることが期待される。

2-1. 共役系の結び目への翻訳法

共役系の骨格構造を結び目に翻訳するために、符号付き平面グラフの結び目への翻訳法 [6b] を適用することとし、その具体的な手順を図 1 に示した。ここで、共役系の骨格構造を表す平面グラフの各辺に置かれた交点 (Cの×印) には正負の符号があり、本論では、Möbius環やd軌道を含む共役系のように隣接する原子間の重なり積分や共鳴積分の符号が反転するような系を考察の対象としないため、正の符号だけを用いた。

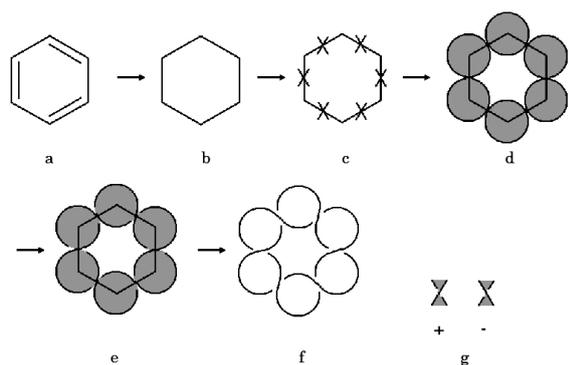


図1. グラフから結び目への翻訳手順.
 a : 構造式, b : 共役骨格, c : 交点の配置,
 d : 交点の連結, e : 交点の符号の統一,
 f : ベンゼンの共役系に対応する結び目,
 g : +符号の交点と-符号の交点.

この制限は任意の結び目から、化学的に意味のある系に対応する平面グラフを得る際に有用であり、図2に示したように、これによってtype IIとtype IIIのライデマイスター移動 [6c] によって消去することのできる交点は平面グラフの辺（共役系では骨格を形成する σ 結合）に対応しなくなる。ここで、Möbius環やd軌道を含む共役系を考察する場合は、全てのライデマイスター移動を禁止しなければ共役系の骨格に対応するグラフと結び目の間に1対1の対応関係が失われることに注意しよう。

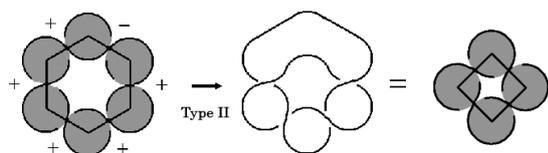


図2. ライデマイスター移動による結び目の変形.

2-2. 樹状共役系に対応する結び目

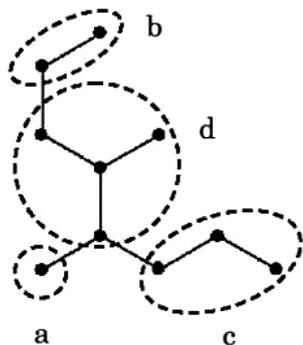


図3. 樹状構造とその部分構造.

任意の構造を持つ樹状共役系は、図3に示したように、そのパーツとなる鎖状構造と分岐構造の組み合わせによって作り出すことができる。従って、樹状共役系に対応する結び目は、この2種類の構造に対応する結び目を検討すれば充分であると考えられる。

前節で述べた方法に従って図3に示した樹状構造のパーツと全体構造を結び目に翻訳すると、図4に示した結び目が得られた。ただしここで、単独の頂点aは捻られていない自明な結び目に対応づけた。図4から明らかなように、N個の頂点からなる樹状構造は自明な結び目を(N-1)回捻った状態に対応づけられる。この状態はtype Iのライデマイスター移動によって捻られていない状態へと変形できるが、これによって除かれる交点が本論の研究対象としている共役系の骨格を形成する σ 結合に対応することから、以下の議論ではtype Iのライデマイスター移動を禁止することとした。

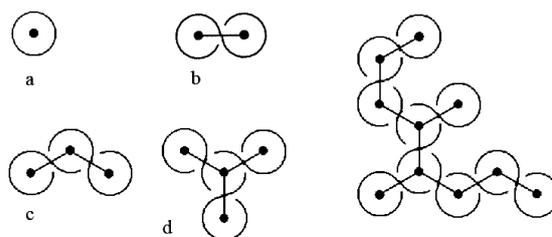


図4. 結び目に翻訳した樹状構造とその部分構造.

2-3. 環状共役系に対応する結び目

前節と同様にして図5に示した環状共役系の骨格を結び目に翻訳すると、図6に示したような結び目が得られる。図6から明らかなように、 $2N$ 個の頂点を持つ環状共役系は $2N^2_1$ と一般的に表示される2成分の素な絡み目 [6d] に、また $(2N+1)$ 個の頂点からなる環状共役系は $(2N+1)_1$ と表示される素な結び目に対応づけられ、頂点の数が偶数か奇数かによって環状共役系の構造は2種類に大別されることが明らかになった。

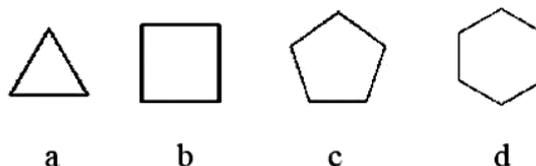


図5. 環状共役系.

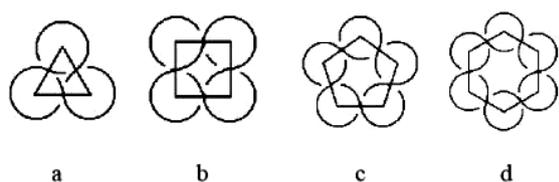


図6. 環状共役系を翻訳した結び目.

このことは、図7に示した手順で鎖状構造に対応する結び目から環状共役系の構造に対応する結び目を組み立てる過程を考察することによって理解することができる。

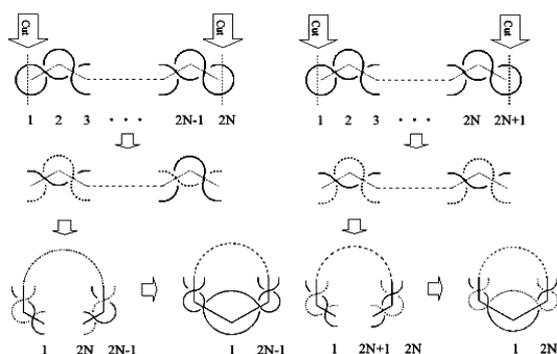


図7. 鎖状系の結び目から環状系の結び目を作る手順.

3. 結び目理論に基づく共役系の新たな分類の可能性

2-2及び2-3で示した共役系の結び目への翻訳の結果から、従来の鎖状vs環状という観点ではなく、結び目の種類と交点の数のような結び目理論に基づく視点から共役系进行分类することが可能であることが示唆される。この際、様々な軸の取り方が考えられるが、例えば、周期表の族に対応する軸として結び目の成分の数をとり、周期に対応する軸としてライデマイスター移動によって除くことのできない交点の数をとれば、アヌレンとアヌレンに架橋を施すことによって作ることのできる双環式化合物を表1のように分類することができる。ここで、 $2m$ 個の頂点からなるアヌレン構造に架橋することで得られる互いに構造異性体の関係にある双環式化合物が、 7_4 と 7_1^2 や 9_5 と 9_1^2 、 9_4^2 のように、結び目の成分数を横軸にとることによって2つのグループに分類できることは興味深い結論として注目に値する。なお、双環式化合物に対応する結び目も2-1に示した方法で求めた。

このような新たな分類に化学的な意義を見出すためには、それぞれのグループ内での反応性などの類

似性や構造活性相関における結び目理論に基づく様々なインデックスの有用性などを検討しなければならないが、その検討は今後の研究課題とし、本論では環境汚染物質として近年注目されている多環芳香族化合物のうち六角形を構造単位とする多環縮合系の結び目への翻訳とその特徴について検討する。

Number of crossings	One-component	Two-components
3	3_1	
4		4_1
5	5_1	5_2
6	6_2	6_1
7	7_1 7_4	7_2
8	8_2 8_4	8_1
9	9_5	9_1 9_4

表1. 結び目理論に基づく環状共役系の新しい分類.

4. 六角形を構造単位とする多環縮合系に対応する結び目

2-1で示した方法に従って、5個以下の構造単位である六角形からなる多環縮合系に対応する結び目を求めたところ、少数の例外を除いて奇数個の六角形からなる構造は2成分の絡み目又は結び目に翻訳され、偶数個の六角形からなる構造は1成分の結び目に翻訳された。このことから、表1と同様の軸を選ぶことによって、これらの多環縮合系を従来のペリ縮合系vsカタ縮合系という観点とは異なる観点から分類することが可能であることが明らかになった。

なお、結び目への翻訳において例外となった縮合環は図8に示した2つの構造であり、この2つの構造は3成分の絡み目に翻訳された。これは両者に共通するフェナントレン構造のいわゆるbay領域とK領域[7]の特殊性が原因であり、図9に示したようにフェナントレン構造の共役系に対応する結び目はこの2つの領域で結び目を合成するために最近接の位置を切断すると1成分のみが切断されるのに対して、他の位置で切断した場合には2つの成分が切断され、そこに鎖状構造を切断した2本の紐が接続されることによって例外が生じたことが解る。

発がん性の研究において注目されたbay領域とK

領域に対応する部分の特殊性が結び目理論の観点からも指摘できることは興味深い事実であり、今後さらに多くの共役系に対応する結び目を検討し、結び目理論による共役系の構造と反応性の関係を明らかにする予定である。

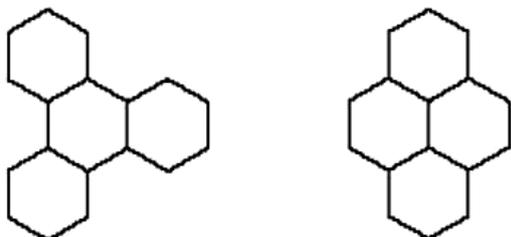


図8. 3成分の結び目に翻訳される共役構造。



図9. フェナントレンを翻訳した結び目。

5. おわりに

共役系に対応するグラフを結び目に翻訳するという単純な作業から、結び目理論という新たな視点に基づいて共役系を分類することが可能であることが示された。このことは、構造活性相関における新規な変数として結び目不変量などを使用することの妥当性の根拠となると考えられる。また、いくつかの多環縮合系の結び目への翻訳結果から、結び目の成分の分布パターンを解析することによって、共役構造の中から発がん性などの特殊な反応性を示す位置を予測することができる可能性が示唆された。

さらにここで、共役構造の結び目への翻訳の結果、異性体の概念を数値化するという興味深い研究テーマの存在が明らかになったことに注意しよう。すなわち、図10に示した2組の異性体のうち C_4H_4 の組み合わせは既に知られている結び目不変量によって数値的に区別できるが、 C_4H_6 の組み合わせはどちらも自明な結び目を3回捻った状態であるため、既知の結び目不変量では区別することができず、type Iのライデマイスター移動を禁じるという条件下で捻りの相対的な位置を区別することのできる不変量を開発することが、結び目理論を化学へ応用する際に重要な研究テーマであることが解る。

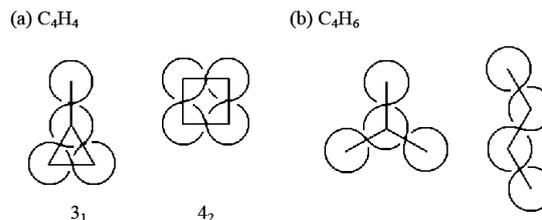


図10. 構造異性体とその結び目。

なお本論ではtype Iのライデマイスター移動を禁じたために、type IIとtype IIIのライデマイスター移動だけでは相互に変換することのできない同一の結び目の射影図が図11に示した例のように存在する。このことから、同一の結び目の互いに相異なる射影図に翻訳される相異なる化合物の存在が予想され、化学式を共有する異性体のように結び目を共有する“結び目異性体”ともいうべき概念が成立するように考えられるが、原子価の制限が存在するため、化学的に意味のある系を見いだすことは困難であると予想される。



図11. ノットタイプ 3_1 の相異なる射影図に対応する共役構造。

本研究の一部は、平成21年度山口県立大学研究創作活動助成事業によるものである事をここに記して感謝する。

参考文献

- [1] E. Hückel, Z. Physik, 70, 204 (1931).
- [2] C. A. Coulson and H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. A191, 39 (1947).
- [3] S. Aono and K. Nishikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 3418 (1980).
- [4] H. Hosoya, Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 2332 (1971).
- [5] J. Aihara, J. Am. Chem. Soc., 98, 2750 (1976).
- [6] C. C. アダムス, 金信泰造 (訳), 結び目の数学, 培風館 (1998), a: 57; b: 51; c: 12; d: 277.
- [7] 永田親義, 分子および電子レベルからみたがん発生の機構, サイエンス社 (1982), 42.