寿限無（ジュゲム）

3月号にサイコロ（正六面体）や正四面体の形をした分子のことを少し書いた．われわれの美的感覚からいえば，きれいな多面体はそのまま立体的に見えるように描き写したい．しかし，どういうわけか化学者は立体的な化合物の構造を平面的な構造式におしつぶしてしまう．このため，デッサンの素養のない人もはずかしい思いをしなくても済む．これにはいろいろな理由があるが，一つには同じ富士山の好きな人でも，男性的な山梨県側からの眺めがよいとか，女性的な静岡県側からの立ち姿にほれこむとか好き嫌いがあるので，混乱が起きないように真上から見た等高線図に統一しよう，というのと同じような配慮がはたらいているからである．正四面体のヘキサメチレンテトラミン，正六面体のキュバン（cubane，語源は cube＝立方体），正八面体の SF_6 などは図1のようにおしつぶされてまるで別なものに見えてしまう．ただし SF_6 の場合は，6個のF原子の間を結んでできる正八面体を平面に展開した絵を見せてある．構造式としては，Sから6本の SF 結合が放射状に出ているものを描けばよいであろう．

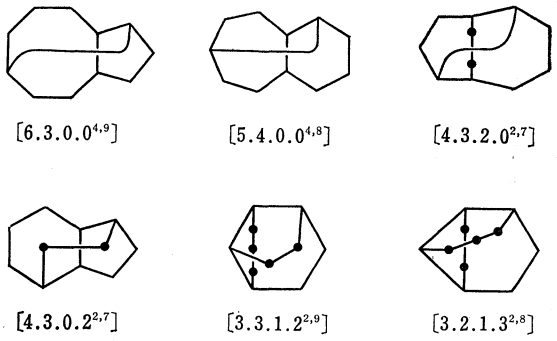


図 2

グラフ理論の言葉を使えば，図1の3つの正多面体は右端のように結合の交差しない展開図が描けるので平面グラフであるという．正十二面体も正二十面体も平面グラフではない．図2のような炭素原子骨格をもつ6つの飽和炭化水素は実は平面グラフである．これらの化合物は IUPAC の命名法によれば，tricyclo〔 〕undecane と呼ばれる．〔 〕の中には図の下にある数字を入れればよい．ところが，よく調べると，この6種の化合物はトポロジー的にすべて同一のものであることがわかる[1]．トポロジー的にというのは，連結あるいは隣接の関係だけに注目することで，原子価角や結合の長さなどを問題にする絶対構造のことではない．化学構造式のもつ本来の役割はそこにあるのである．

このように，化合物の骨格を同定するためには，展開図の描き方やそ

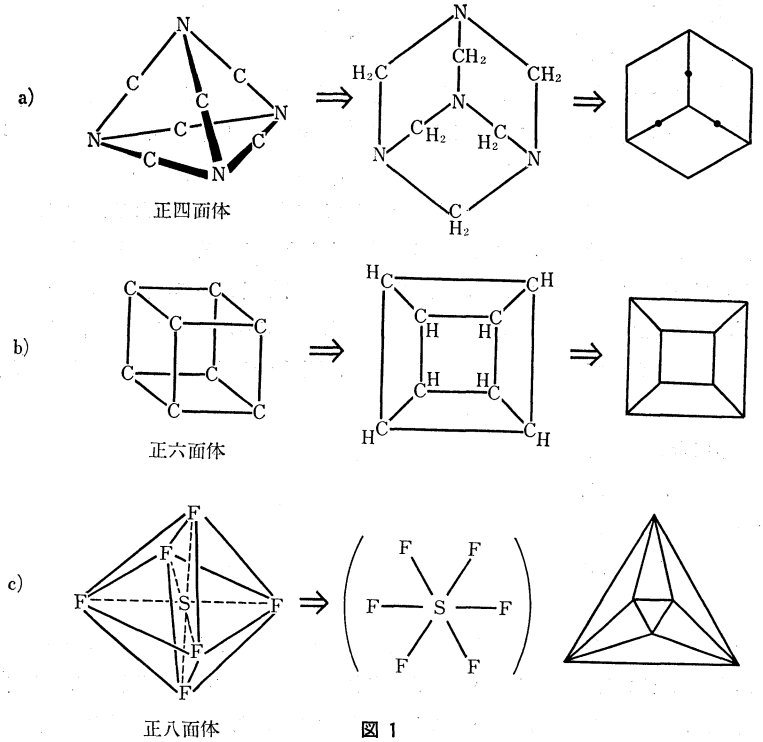


図 1

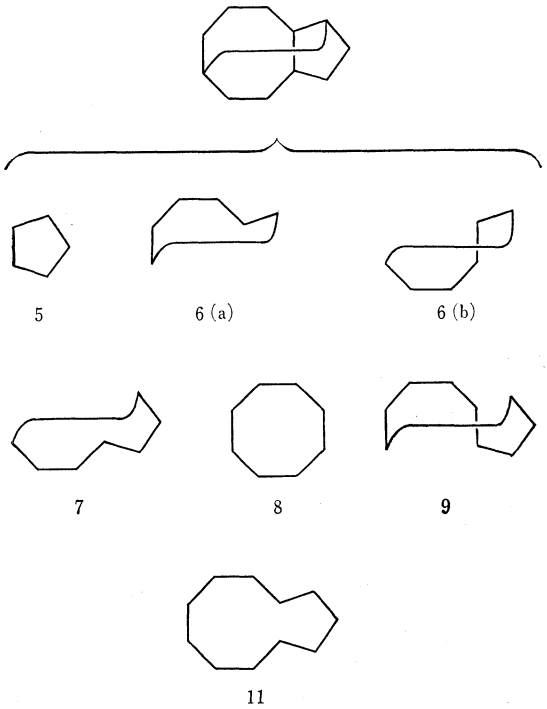


図 3

れに基づく命名法がきちんと定まっていなければならない．あるいは，図2の化合物については，そこにあるすべての展開図を集録してあるような台帳があれば，少しはその混乱を避けることができる．まさにこのような目的のために，米国の化学会では 1920 年代ころから命名法の問題にとり込み，1940 年に Ring Index が発行され，改訂増補が続いている．Ring Index には，Chemical Abstracts に収録された環状化合物の環骨格だけを分類整理し，正しい名称と種々の慣用名，骨格原子の番号付け，代表的な文献を記載してある．トポロジー的には同一でも環骨格を構成する原子が異なれば，それぞれ別のものに数え，現在までに2万以上の環骨格が収録されている．

図2の化合物はその展開図の違いによってもわかるように，いろいろな大きさの多角形をもっている．実際に，図3のように 5, 7, 8, 9, 11 角形を一つずつと6角形を2つもっている．ひとまずこれを 5, 6, 6, 7, 8, 9, 11 と書いておく．次に，この図形は最低限何個の多角形で表わすことができるかを調べる．2つの多角形を選んでこの図形のすべての結合を含むようにすることはできない．5, 6, 6 の組，5, 7, 8 の組のように，少なくとも3個の多角形を必要とする．6(a), 7, 11 の組では全結合をおおいつくすことはできないから除外する．こうして，最少限の個数で最小の多角形の組（Smallest Set of Smallest Rings=SSSR）を探した結果が（5, 6, 6）である．そこで，この化合物は（5, 6, 6）の項に分類されることになる．ポルフィン骨格は（5, 5, 5, 5, 16）である．

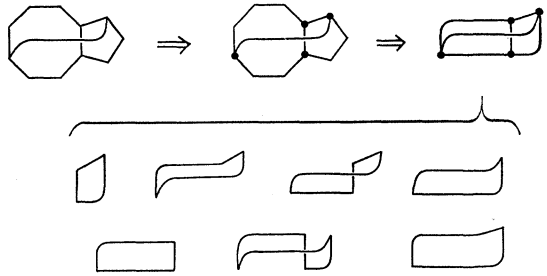
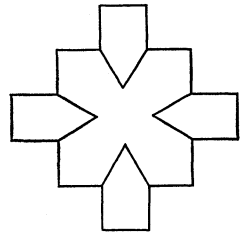
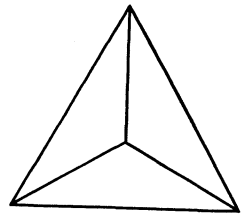


図 4



このような操作は，慣れない人にとっては相当な負担になるだけでなく間違いを起こしやすい．命名，分類が正しく行なわれなければ，調べ尽されているはずの化合物を新化合物と信じて悲劇，喜劇が生まれるだけでなく，莫大な労力の無駄のもととなる．その実例も多く知られている．図3を間違いなく描くために，問題のグラフの中で3本以上の線が交わっている点だけを選び，他は短絡してしまう（図4）．図 1a の正四面体に当てはめると，



上図のようになる．そうして小さくなった図について，どういう環が含まれるかを網羅するのはそれほど難しくはない．こんなことをするのは，化合物に対する冒瀆で

はないかとしかられるかもしれない．あるいは，遊びも度が過ぎると非難されるかもしれない．しかし，これが環状化合物に対する命名法の基本的操作になっているのである．このことは IUPAC でも Wiswesser 方式 (Wiswesser Line Notation＝WLN) でも変わらない．

これらの命名法のどれが最も優れているかについては議論の大きく分かれるところである．ちなみに，図 1b の化合物については，

慣用名　cubane

IUPAC　pentacyclo [4. 2. 0. $0^{2,5}$. $0^{3,8}$. $0^{4,7}$] octane

WLN　L444　B4　C4　4ABCD　HTJ

ということになる．WLN では一字分の空白も重要な意味がある．いずれにしても，“寿限無”のような長ったらしい名前よりは，簡潔なしかも実体をよく表わしているような慣用名のほうが，使う身にとってははるかに便利である．しかし，コンピューターは化合物の構造を隣接行列 $\boldsymbol{A}$（7月号を参照）の形で記憶させられて，機械的検索や部分構造解析などを行なうほうが得意である．キュバンは8行8列の行列として処理される．必要に応じて特性多項式 $P_G(X)$ や距離行列 $\boldsymbol{D}$ をつくったり，トポロジカル・インデックス Z_G を計算したりする．キュバンについては，

$$P_G(X)=X^8-12X^6+30X^4-28X^2+9$$

$$Z_G=1+12+42+44+9=108$$

という結果が得られる．Z_G の内訳は非隣接数 $p(G,k)$ ($k=0,1,\cdots\cdots4$) である．$P_G(X)$ の初項の指数8は点の数が8個あることを示し，第2項の 12 は線（結合）の数が 12 本あることを示している．これは Z_G の成分の第2項〔$p(G,1$〕の値）と同じである．末項はいずれも9となっているが，これは偶然のことで，Z_G の成分の末項9〔$p(G,4)$の値〕は Kekulé 構造の数を表わしている（1月号を参照）．$P_G(X)$ と Z_G の成分の対応する他の項の値が食い違っているが，その食い違いの中に，何角形がいくつあるかという情報が隠されている．図3のように数えれば，キュバンの骨格の中には4角形が6個，6角形が 16 個，8角形が6個含まれている．独立な環の数は5であるから，pentacyclo が IUPAC 名の頭につくのである．

グラフのもつトポロジー的情報（環のつながり具合や枝分かれの様子）をできるだけ少しの言葉や数で表現することを，グラフの特性化 (characterization) と呼ぶ．図形の中の多角形の大きさと数を数える問題もその中の一つであるが，簡単に見えて未だに多くの数学者を悩ませている難問の一つである．図1の正八面体の展開図についての答は私も知らない．コンピューターを使ってしらみつぶしに数える方法も，グラフが大きくなるにつれて直ぐに壁にぶつかってしまう．そこで，$P_G(X)$ や Z_G などがそれを解く一つのカギになるのではないかと思われる．

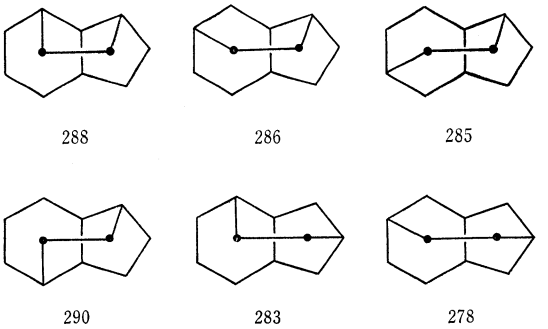


図 5

図2の6つの化合物の Z_G はすべて 290 である．Z_G の値が同じでも図形が同じとは限らないから，詳細に一つ一つのグラフのトポロジーを比較してはじめて，それらが同一であることが確認される．しかし，図5の6つの化合物の Z_G はすべて異なる値をとるので，それ以上の考察をせずにこれらはすべて異なるグラフであると断定できるのは，Z_G のもつ一つの大きな利点である．

1) H. Hosoya : *J. Chem. Doc.*, 12, 981 (1972).

（細矢　治夫，お茶の水女子大学理学部化学科）

化学の原典 シリーズ

日本化学会 編

現代化学の体系を形成する土台となった重要な文献（原典）の邦訳と解説．

A 5判　220～240ページ　全12巻　定価各 1,600円

1. 化学結合論 I　2. 化学結合論 II
3. 構造化学 I *　4. 構造化学 II *
5. 反応速度論　6. 化学反応論
7. 界面化学*　8. 元素の周期系
9. 希ガスの発見と研究
10. 有機化学構造論　11. 有機立体化学*
12. 有機電子説　＊印は近刊

東京都文京区本郷東大構内　東京大学出版会　振替東京 59964　電話 811-8814