虚遷移構造による有機反応の記述. コンピュータ指向の新しい表現法

藤田 眞 作**

Imaginary Transition Structures. A Novel Approach to Computer-Oriented Representation of Organic Reactions.

Shinsaku FUJITA*

An imaginary transition structure (ITS) is defined as a kind of structure that has par-, out-, and in-bonds in accord with structural changes during an organic reaction. Various subgraphs (or substructures) of an ITS afford effective pieces of information on reaction types. Thus, imaginary rings in an ITS are the descriptors of ring-opening, ring-closure, and rearrangement reactions. Three- and four-nodal subgraphs correspond to reaction-site changes. Other useful concepts such as reaction-center graphs, reaction graphs, and reaction strings are also discussed. An algorithm for selecting an essential set of essential rings is proposed. The first method for giving a canonical name to ITS is presented. Enumeration of reaction types is also discussed.

1. はじめに

コンピュータで有機反応を取り扱うという観点から、筆者はすでに本誌上で、従来の有機反応の表現法の解説を行った¹⁾。そこでは、従来の表現法が、「構造+反応型式」パラダイムにとらわれていることを述べ、総合的なコンピュータシステム構築のためにはこのパラダイムから脱却する必要があるとした。筆者はこの方針に沿った新しい表現法として虚遷移構造 (Imaginary transition structures, 以後 ITS と略す) を提案し、ここ数年来その展開を図っている¹⁻²⁰⁾。本報では、これまでに得られた成果をまとめて報告する。

有機反応を記述するには、その目的によっていろいろなレベルがある。本報では、有機反応とは「有機構造における結合の組み換え」とであるとみなす。この立場は、有機合成を目的としていることから来るものである。例えば、「置換反応」は考えるが「S_N2」は記述の対象からはずすことになる。なぜなら、後者は有機反応機構の範囲

でのみ有効であるからである。このように立場を限定しても、有機反応の表現には様々なむずかしい問題がある。

スキーム1は、テトラヒドロフランの開環反応を示したものである。この反応は、ブロム化であるということ

Scheme 1

もできる。また、置換反応という総称で呼ぶこともできよう。ここで、スキーム1を開環反応とするには、どのような認識過程を経るのであろうか。まず出発系に5員環が存在することと生成系に5員環がないことを認識し、ついで両辺を比較して、やっとな開環反応であることを特定するのである。一方、スキーム1をブロム化とみなすには、出発系のC-O結合が切れて、一方はOHとなり他方はC-Brとなることを認識する必要がある。

有機化学者はこのような認識をいとも簡単にやっつけるが、コンピュータにこのような判断を行わせるのはかなりむずかしい。特に、スキーム1のような反応式を使用する場合は、出発系と生成系の各原子の対応をどのようにつけるかという問題が出て来る。

* 富士写真フィルム(株)足柄研究所 ()

* Research Laboratories, Ashigara, Fuji Photo Film Co., Ltd. ()

同じ反応をスキーム2のように表現したとしよう。このとき両者を同じであると認識することは、すこし考え

Scheme 2

れば上記の例以上にむずかしいことが了解できるであろう。即ち出発系の1と4, 生成系の3と5が同じものであると判断することなど幾重にも複雑な操作をしなければならない。ここでも有機化学者の思考をコンピュータでおきかえることのむずかしさが痛感される。

スキーム1,2のような反応式は, 有機化学では標準的な表現法である。多くのコンピュータシステムは当然のことながらこの表現法を基礎にしている。従って, 上記の困難を背負い込むことになる。これを回避するために様々な工夫が行われていることは前回の総説¹⁾で解説した通りである。

本報の「虚遷移構造」は, これらの困難を根本から克服しようとする一つの試みである^(注1)。

2. 虚遷移構造²⁾

虚遷移構造(imaginary transition structure ITS)とは, 三種の結合——恒結合(par-bond), 出結合(out-bond)および入結合(in-bond)——によって, 原子または原子団を結んだ構造である。このように定義したITSは, 通常の反応式で表わされる情報を包含している。例えば,

図1左はITSの構成を図示したものである(カラー口絵参照)。出発系(S)と生成系(P)とを, 原子と原子の対応を付けた上で重ね合わせ, 反応で変化しない結合を恒結合(—または黒色の結合)とし, 切断される結合を出結合(⊖または赤色の結合)とし, 生成する結合を入結合(⊕または緑色の結合)として, 区別すると, ITS(7)が生ずる^(注2)。生じたITS(7)は一種の構造式である。これまでS→Pの変化としてとらえていたものを, ここでは静的な構造式(ITS)とみなすわけである。このように思考を転換すると, これまであいまいに使用して来た有機反応に関する言葉にはっきりした定義を与えることができる^(注3)。

ITSから反応式を誘導するために, 出発系への投影(projection to starting stage 略称PS)および生成系への投影(projection to product stage 略称PP)を考える(図1右)。PS操作はITSから入結合(⊕)を削除する操作である。この結果, 出発系が生ずる。一方PPは, ITSから出結合(⊖)を削除する操作であり, 生成系を発生させる。試みに, 図1にPS, PPを施すと, SおよびPが生ずることが確かめられる。

ITSにあらわれる結合は, 上記の三種の結合を組み合わせたものであり, 表1に示す15種が存在する。これらを総称して虚結合(imaginary bond)と言う。ITSをコンピュータで取り扱うためには, 虚結合をコード化する必要がある。この目的で, 各虚結合に複素結合数(complex bond number 略称CBN)を対応させる。これは一対の整数(a b)であり, aは出発系における結合の多重度, bは生成系の多重度から出発系の多重度を差引いたものを

Table 1 Imaginary bonds classified to type A, B, and C bonds^{2,13)}.

type B			type A		type C				
			(1-1)	(1+0)		(0+1)			
			(2-2)	(2-1)	(2+0)	(1+1)	(0+2)		
			(3-3)	(3-2)	(3-1)	(3+0)	(2+1)	(1+2)	(0+3)

注1) 本総合論文では, 紙幅の関係もあり, 他の方法との比較は十分に行えなかった。それぞれの長所短所は, 原報¹⁻²⁰⁾に詳述してあるので, 参照されたい。また, この分野の全般的な知識を得るためには, 巻末にあげた参考書²⁰⁾が最適である。

注2) ITSをカラーディスプレイ上に表示するには, 例えば, 恒結合を白抜の実線, 入結合を緑色の実線, 出結合を赤色の実線とすればよい。実際に行くと, 本文で用いた黒白表示よりも格段に分かりやすい描画が得られる。カラー口絵参照。本稿本文では出版コストを考慮して黒白表示にとどめた。

注3) この「思考の転換」を意識的に行っているかどうか, 「構造+反応型式」パラダイムを克服したかどうかの分岐点となる。「思考の転換」が行われているかどうかは次の諸点を問うてみるとよい。(a)上記三種の結合を実体として考えているか(一種の結合が切断あるいは生成するとは考えるのでは不十分である)。(b)虚結合に, CBNのような一組の(統合された)表現を明示的に与えているか。(c)反応緒とくに二本緒以上の認識があるかどうか。(d)PS, PPのようなITSを図形(構造式)とみなす操作が定義されているか。(e)環構造とくに転位橋(BR)の認識があるかどうか。(f)正準名の存在。

Fig. 1 The Constitution of imaginary transition structures (ITS's) (left) and projection to starting stage and to product stage (right)²⁾.

This example is the hydrolysis of ethyl acetate catalyzed by hydrochloric acid. The abbreviations, "S" and "P", correspond to the starting and product stage, respectively.

Table 2 The connection table of ITS^a.

node	atom or group	coordinate x	y	neighbor 1 node (a b)	neighbor 2 node (a b)	neighbor 3 node (a b)	neighbor 4 node (a b)
1	CH ₃	0	0	2 (1+0)			
2	C	200	0	1 (1+0)	3 (1-1)	6 (2+0)	7 (0+1)
3	O	400	0	2 (1-1)	4 (1+0)	10 (0+1)	
4	CH ₂	600	0	3 (1+0)	5 (1+0)		
5	CH ₃	800	0	4 (1+0)			
6	O	200	200	2 (2+0)			
7	O	200	-200	2 (0+1)	8 (1-1)	9 (1+0)	
8	H	200	-400	7 (1-1)	11 (0+1)		
9	H	0	-200	7 (1+0)			
10	H	400	-200	3 (0+1)	11 (1-1)		
11	Cl	400	-400	8 (0+1)	10 (1-1)		

^aThe numbering of nodes is given in Fig 1.²⁾

表わす。表1には複素結合数(CBN)も併せて示した^{注4)}。

このように定義したCBNを用いると、図1のITS(7)は、表2のようなITS結合表(ITS connection table, 略称 ITS-CT)の形でコンピュータに格納することができる。表2は若干の冗長さを含んでいるが以後の議論に

用いるには便利である。実際のコンピュータ利用のためには、冗長さを除いたデータ構造にする必要があるが、ここでは論じない。

3. 反応中心グラフ、反応緒²⁾

前項でITSには、反応式に含まれる情報が完全に包含されていることが明らかになった。これにとどまらず、ITSの中には、反応に関する情報が詰まっている。これ

注4) CBN(a b)のbは、反応緒のコード化において、+が交互に出現するように定義したものである。CBNのかわりに他の整数の組を用いることも可能である。

らの情報は, ITS の部分構造 (substructure) あるいは部分グラフ (subgraph) として取り出すことができる。

有機反応を ITS の形で書くと, その反応中心 (reaction center) は容易に識別される。即ち, 反応中心とは出結合および/または入結合が接合した節点 (node) のことである。ITS から反応中心を取り出し, さらにそれらを結ぶ虚結合も取り出すとする。このようにして得られた ITS の部分グラフを, 反応中心グラフ (reaction-center graph 略称 RCG) と呼ぶ。例えば, ブタジエンと無水マレイン酸の Diels-Alder 反応を表わす ITS (8) からは, RCG (9) が取り出せる (図 2)。この RCG は, 一般に Diels-Alder 反応 (すべての反応中心は炭素原子) を表現している。

RCG の節点の原子の種類を問わないことにすれば, さらに抽象度の上がったグラフ (これを反応グラフ reaction graph; 略称 RG という) が得られる。RCG (9) から得られる RG (10) は, 一般に [4+2] 付加 (各節点を抽象的に球であらわす) を指す。

RG から, 含まれる恒結合を消去すると, 正味の電子移動を表わす基本反応グラフ (basic reaction graph, 略称 BRG) が得られる。例えば, RG (10) から BRG (11) を得る。

得られた RCG, RG, BRG は, それぞれに PS, PP 操作を施すことによって, 対応する反応式に変換できる。このように通常の反応式で行われていた反応型式の分類は, ITS の世界では, 種々のレベルの部分グラフを取り出すことで達成されるわけである。

図 2 の ITS (8), RCG (9), RG (10) および BRG (11) を調べると, すべての図形に, 出結合と入結合が交互に出現することが分かる。このように, 出結合と入結合が交互に現われる部分構造を反応緒 (reaction string; 略称 RS) と呼ぶ。有機電子論において, 反応式の各構造式に円弧の矢印を用いて電子の動きを表示する手法が広く普及している。この円弧の矢印と反応緒が関係していることは有機化学を学んだ者ならば誰しも気付くことである。有機電子論では矢印の向きは重要である。しかし,

Fig. 2 Subgraphs of ITS 8.

注 5) 電子移動の矢印の向きは, 化学者の思考に委ねる。ただし, 結合の両端の原子の電子陰性度を比較して, 矢印を付すアルゴリズムを作ることもできよう。

Diels-Alder 反応のように一義的に決まらない場合もあり, またどちらにつけるか迷うことも多い。ITS の取り扱いでは, この矢印の方向を無視する。これは有機反応を「有機構造における結合の組み換え」であるとみなしたことから当然の態度である。この取り扱いは有機化学者にとって退歩のように見えるかも知れない。しかし, 反応緒というコンピュータで扱いやすい概念を与えるという点で十分にあがなわれる^{注5)}。

さらにスキーム 3 のような反応を取り扱う場合に,

Scheme 3

ITS の立場の独自性が出る。この反応はスキーム 1 の生成物である 3 がさらにブロム化されたとみなせる。このように考えて各段階で電子移動の矢印を付すことは可能である。しかしスキーム 3 のように多段階を一まとめにした反応式に矢印を付すことにはうしろめたいところがある。ITS (12) はスキーム 3 の反応に対応するものであるが, この表現は ITS の定義から極く自然に出て来る。

ITS (12) からは, 上と同様に各部分グラフを取り出せる (図 3)。ここで, 反応緒は二本存在するとみなす。即ち, CBN を用いて表現すれば, $1\text{O}(1-1)2\text{C}(0+1)6\text{Br}(1-1)7\text{H}(0+1)1\text{O}$ および $1\text{O}(1-1)5\text{C}(0+1)8\text{Br}(1-1)9\text{H}(0+1)1\text{O}$ が反応緒である^{注4)}。

以上の議論から, ITS に含まれる反応緒の数によって反応を分類できることが分かる。反応緒の数に応じて一本緒反応 (one-string reaction), 二本緒反応 (two-string reaction) …… と称することにする。

偶数員環の一本緒反応³⁾, 奇数員環の一本緒反応⁴⁾, 二本緒反応^{7,8)} の例をとりあげてその種々相を論じた。本報では詳しく触れないが, 興味のある方は原報を参照

Fig. 3 Subgraphs of ITS 12.

していただきたい。ことに二本緒反応には、有機合成の面で重要な著名反応 (Name reactions) が含まれている。これらの二本緒反応は、従来の方法では十分に取り扱いえなかったものである。

4. 環構造^{2,13,14)}

ITS に含まれる環を、**虚環 (imaginary ring)** あるいは ITS 環と総称する。虚環は、反応情報の重要な記述子である。虚環を分類するために、表 1 の虚結合を三つのカテゴリーに分ける¹³⁾。タイプ A 結合とは、その CBN (a b) が $a \neq 0$ かつ $a+b \neq 0$ であるものをいう。言い換えれば少なくとも一本の恒結合を含むような虚結合をタイプ A 結合という。タイプ B 結合とは、(a b) が $a+b=0$ を満たすような結合を指す。タイプ C 結合は $a=0$ の場合である。

表 3 に虚環の分類を示す¹³⁾。BO_m は、 m 次開環橋 (bridge of ring-opening of order m) の略号であり、後程論ずるように開環反応を示す。BC_n は、 n 次閉環橋 (bridge of ring-closure of order n) であり、開環反応に対応する。BR は、**転位橋 (bridge of rearrangement)** を略したもので、転位反応を示す記述子となる。IR は**不変環 (invariant ring)** である。これらの虚環の分類は、ITS から環構造を検出し、これに含まれるタイプ A~C 結合の数を数えた後、表 3 に従えば容易に行える。

図 3 の ITS (12) には、5 員環の BO₂ (環 1-2-3-4-5) が含まれている。この BO₂ がテトラヒドロフランの開環反応に対応していることは明らかであろう。

図 2 の ITS (8) は、6 員環の BC₂ を含む。これは Diels-Alder 付加の本質である 6 員環形成をグラフ的に表現している。ITS (8) には反応で変化しない 5 員環が存在し、これは、IR として分類される。このほか 9 員環の BC₂ も存在するが、これについては後に論ずることにしよう。

ITS 法が他の方法に比較して有利な点の一つは、BR

の存在に注目したことによる。BO_m や BC_n がそれぞれ出発物や生成物にも実際の環として出現するのに対して、BR は ITS だけにしか存在しない環である。転位反応を通常の方法から認識することは非常に複雑な操作が必要である。これに対して、ITS 法では単に BR を検出するという操作で済むのはコンピュータシステム構築の際に大きな利点となる¹⁰⁾。

例えばスキーム 4 はピナコール転位の例を示したもの

Scheme 4

である。この反応は ITS (18) で表現される。この ITS の中には、BR として三員環の 1-2-8 が含まれている。この BR はピナコール転位が 1,2 移動であることに対応している。ITS (18) には 5 員環の BO₁ (1-2-3-4-5) および 6 員環の BC₁ (1-8-2-3-4-5) が含まれる。これらの虚環は、この反応が 5 員環から 6 員環への環拡大を伴うピナコール転位であることを見事に表現している。

このように ITS 法にとって BR の概念は重要であるので、いろいろな転位反応について BR の存在を確めた。詳しくは原報¹⁰⁾を参照されたい。

次に ESER (essential set of essential rings) について説明する¹³⁾。既に ITS (8) において、9 員環の BC₂ が存在することを述べた。しかし、6 員環 BC₂ と 5 員環 IR を取り出しておけば、9 員環 BC₂ は採用しなくてよ

Table 3 Ring types appearing in ITS¹³⁾.

ring type	size	number of imaginary bonds			remarks
		type A	type B	type C	
BO _m	r	$r-m$	m	0	$m \geq 1$
BC _n	r	$r-n$	0	n	$n \geq 1$
BR	r	$r-2$	1	1	
IR	r	r	0	0	
trivial	r	$r-m-n$	m	n	$m+n > 2, mn \neq 0$

Fig. 4 Rings in ITS (19). Rings with* are tied rings¹³⁾.

い。図4のITS(19)には、6個の環が含まれている。このうち、情報として必要なのは5員環BC₂(19-1)、5員環IR 2個(19-2および19-3)および6員環BC₂(19-4)である。このほか8員環と9員環のBC₂があるが取り出す必要はない。このような選択は、一体どのようなアルゴリズムによって可能なのであろうか。

ESER¹³⁾では、採用しなくてもよい環として、結束環(tied ring)^{注6)}、多重結束環(multi-tied ring)および従属環(dependent ring)を定義した。これ以外の環がESERに含まれる。詳しくは原報¹³⁾に譲るが、情報として有効なものを残す方法として応用範囲が広い。

ESER法は、通常の有機構造においても有効である¹⁴⁾。化合物(20)には12個の環が含まれる。このうちESERは、○で囲んだ6個の環を採用する(図5)。この分野で著名なSSSR法(the smallest set of smallest rings)²¹⁾で

Fig. 5 Twelve rings detected from compound 20.

The rings encircled belong to ESER. The rings marked by asterisks are of SSSR¹⁴⁾.

注6) 縮合環を、観点をえて定義したもの。例えば、5-6縮合環の場合は、外周の9員環を主体にして、これが中途でしばられている(結束されている)とみなす。

は、*印を付した4個の環が採られる。従来、合成化学の面から見た有用な環を取り出すためのアルゴリズムは数多く提案されているが、いずれも ad hoc 的な約束を含んでいる²²⁾。筆者らのESERは比較的簡単なアルゴリズムであるのにもかかわらず、有機化学者の直観に沿った結果を与える。

5. n 節部分グラフ^{5,12)}

第3項で反応中心グラフについて述べた。これは、関与する反応中心をすべて含む部分グラフである。この中には、さらに有用な部分グラフが内包されている^{5,12)}。例えば、スキーム5に示した反応(脱クロル化)を考えて

Scheme 5

みよう。このスキームに対応するITS(23)から反応に関与する炭素原子2個と、それらに結合している塩素原子を取り出す。このような4個の節点からなる部分グラフ(24)を四節部分グラフ(four-nodal subgraph)という。24にPS, PP操作を施すと、これが脱クロル化のグラフ的な表現になっていることが分かる(PS: Cl-C-C-Cl, PP: Cl+C=C+Cl)。

四節部分グラフを、さらに細分して反応核(reaction kernel 略称 RK)と末端記述子(terminal descriptor 略称 TD)を定義する¹²⁾。24の場合、RKはC=C(=K_e)、TDはCl-K_e-Clである。前者は、二重結合生成に対応しており、後者は文字通り脱クロル化に対応している。スキーム5の反応を考える場合、通常脱クロル化あるいは脱離のみを記述する。この時二重結合生成は暗黙の了解事項となっていたことが、RKの形で情報を取り出すとはっきりするわけである。このことはITS法の図らざる成果である。

図6に示すように、Cl(塩素)<Hal(ハロゲン原子)<Z(電子吸引力原子)<A(任意原子)なる階層を考えてみよう。これに伴って、TDが階層化される¹²⁾。例えばHal-K_e-Halは脱ハロゲン化であり、Z-K_e-Zは還元的な脱離を表わしている。このようにややもすると別々に理解しがちな概念が、体系的な知識として整理で

きる。図6のような階層を表現するために、生物学で使われる用語を援用する。即ち、門(phylum), 綱(class), 群(division), 節(section), 目(order), 科(family), 属(genus), 種(species)である。例えば $C \equiv C$ 群あるいは $C(1+1)C$ 群のように用いることにしよう。

level	clue	example	natural language term
phylum	stringity	one-string	
class	no. of C atoms in a reaction kernel	C_2	
division	reaction kernel	$C \equiv C (=K_e)$	formation of a double bond
section	terminal descriptor	$A+K_e+A$	elimination
order	terminal descriptor	$Z+K_e+Z$	reductive elimination
family	terminal descriptor	$Hal+K_e+Hal$	dehalogenation (dihalo-elimn.)
genus	terminal descriptor	$Cl+K_e+Cl$	dechlorination (dichloro-elimn.)
species	ITS	ITS 23	

Fig. 6 Systematic classification of organic reactions by subgraphs of ITS¹²⁾.

三節部分グラフ (three-nodal subgraph) も同様にして定義する^{5,12)}。図7に $HH(1-1)C(0+1)Z$ 目に属する三節部分グラフをまとめた¹²⁾。この図に含まれる反応は、すべて酸化的な置換反応である。原報¹²⁾には、 $Z(1-1)C(0+1)HH$ 目 (還元置換反応) および $Z(1-1)C(0+1)Z$ 目 (酸化状態不変の置換反応) の階層図が示されている。これらの上位概念は $A(1-1)C(0+1)A$ 節 (置換反応) となる。

目のレベルの三節部分グラフおよび四節部分グラフを表4~6にまとめた⁵⁾。簡単のため HH (超水素 hyperhydrogen) のかわりに H と省略してある。比較のため、Hendrickson のコード²³⁾ を併記した。三節部分グラフと Hendrickson のコードとの対応は一見して明らかである。四節部分グラフの場合には、Hendrickson のコードとの方法論の相異のためにより異なったものとなる。この点については原報⁵⁾ で詳述したので繰返さない。

五節以上の部分グラフも同様に定義できる¹²⁾。この場合 TD は、奇数員数および偶数員数の部分グラフでそれぞれ共通となる。この事実は、反応緒の交互性に由来する。例えば、付加と共役付加とは、 RK は異なるが TD は共通となる。通常両者の共通性を論ずることがあるが、ITS 法では TD が同一であるということに置換えられるわけである。

6. ITS の正準名¹⁵⁾

化合物を取り扱うコンピュータシステムにおいては、正準名 (キャノニカル名; canonical name) が重要な役割

Fig. 7 Reaction hierarchy of $HH(1-1)C(0+1)Z$ order¹²⁾.

Table 4 Eliminations and additions represented by Four-Nodal subgraphs⁵⁾.

Four-Nodal Subgraph	Code	Name of Type	Hendrickson's Code
Eliminations :			
	H(1-1)C(1+1)C(1-1)H	Oxidative elimination	Π H, Π H
	H(1-1)C(1+1)C(1-1)Z	Isohypsic elimination	
	H(1-1)C(1+1)C(2-1)Z	Isohypsic π-rearrangement (eliminative)	
	H(1-1)C(1+1)C(3-1)Z	Isohypsic π-rearrangement (eliminative)	
	Z(1-1)C(1+1)C(1-1)Z	Reductive elimination	Π Z, Π Z
	Z(1-1)C(1+1)C(2-1)Z	Reductive π-rearrangement	
	Z(1-1)C(1+1)C(3-1)Z	Ditto	
	Z(2-1)C(1+1)C(2-1)Z	Ditto	
	Z(2-1)C(1+1)C(3-1)Z	Ditto	
	Z(3-1)C(1+1)C(3-1)Z	Ditto	
Additions :			
	H(0+1)C(2-1)C(0+1)H	Reductive addition	H Π, H Π
	H(0+1)C(2-1)C(0+1)Z	Isohypsic addition	
	H(0-1)C(2+1)C(1-1)Z	Isohypsic π-rearrangement (additive)	H Π, Z Π
	H(0-1)C(2-1)C(2+1)Z	Isohypsic π-rearrangement (additive)	
	Z(0+1)C(2-1)C(0+1)Z	Oxidative addition	Z Π, Z Π
	Z(0+1)C(2-1)C(1+1)Z	Oxidative π-rearrangement (additive)	
	Z(0+1)C(2-1)C(2+1)Z	Ditto	
	Z(1+1)C(2-1)C(1+1)Z	Ditto	
	Z(1+1)C(2-1)C(2+1)Z	Ditto	
	Z(2+1)C(2-1)C(2+1)Z	Ditto	

を担っている。この理由から、化合物に正準名をつけるためのアルゴリズムが数多く報告されている。この中で、化合物を取り扱うシステムにおいては Morgan による方法が現在標準的になっている²⁴⁾。

ITS は拡張した構造式とみなせるから、これにも正準名を付けることができる。筆者が提案した方法は、Morgan 法を拡張したものである¹⁵⁾。まず、ITS に含まれる各節点を等価なグループに類別し、優先順位をつける。この類別は、新たに工夫した四種類の拡張結合度を手掛りにして行う。優先順位の最高もののうち一つを選んで No.1 の節点とする。No.2 の節点は No.1 の節点に隣接する節点の中から、Morgan の方法に準じて選択する。No.3 以降も同様にして番号を付してゆく。

このようにして得た番号(候補の正準番号)に従って、

次のようなリストを作成する。

- 正準名の長さ
- 節点の数
- 環の数(SSSR)
- 親リスト (FROM list) : i 番目の節点が隣接している上位の節点(親)の番号を並べたもの。
- 環結合リスト (RING CLOSURE list) : 親リストで記述されたもの以外の結合(環結合)の両端点の番号を並べたもの。
- 恒結合リスト (PAR-BOND list) : (d) および (e) のリストの順に、含まれる恒結合の数を並べたもの。
- 入結合リスト (IN-BOND list) : 同様に入結合の数を並べたもの。

Table 5 Constructions and cleavages represented by Four-Nodal subgraphs⁵⁾.

Four-Nodal Subgraph	Code	Name of Type	Hendrickson's Code
Constructions :			
	H(1-1)C(0+1)C(1-1)H	Oxidative construction	RH, RH
	H(1-1)C(0+1)C(1-1)Z	Isohypsic construction	} RH, RZ
	H(1-1)C(0+1)C(2-1)Z	Isohypsic construction (additive)	
	H(1-1)C(0+1)C(3-1)Z	Isohypsic construction (additive)	
	Z(1-1)C(0+1)C(1-1)Z	Reductive construction	} RZ, RZ
	Z(1-1)C(0+1)C(2-1)Z	Reductive construction (additive)	
	Z(1-1)C(0+1)C(3-1)Z	Ditto	
	Z(2-1)C(0+1)C(2-1)Z	Ditto	
	Z(2-1)C(0+1)C(3-1)Z	Ditto	
	Z(3-1)C(0+1)C(3-1)Z	Ditto	
Cleavages :			
	H(0+1)C(1-1)C(0+1)H	Reductive cleavage	HR, HR
	H(0+1)C(1-1)C(0+1)Z	Isohypsic cleavage	} HR, ZR
	H(0+1)C(1-1)C(1+1)Z	Isohypsic cleavage (eliminative)	
	H(0-1)C(1-1)C(2+1)Z	Isohypsic cleavage (eliminative)	
	Z(0+1)C(1-1)C(0+1)Z	Oxidative cleavage	} ZR, ZR
	Z(0+1)C(1-1)C(1+1)Z	Oxidative cleavage (eliminative)	
	Z(0+1)C(1-1)C(2+1)Z	Ditto	
	Z(1+1)C(1-1)C(1+1)Z	Ditto	
	Z(1+1)C(1-1)C(2+1)Z	Ditto	
	Z(2+1)C(1-1)C(2+1)Z	Ditto	

(h) 出結合リスト (OUT-BOND list) : 同様に出結合の数を並べたもの。

(i) 原子リスト (ATOM list) : 候補の正準番号の順に原子番号を並べたもの。

(j) 不変リスト (INTACT list) : 同様に, その節点が反応中心であれば 0, なければ 1 を建てたもの。

(k) 出発系立体リスト (STARTING STEREO list) : 出発系の立体化学をバリティで表わして並べたもの。

(l) 生成系立体リスト (PRODUCT STEREO list) : 同様に, 生成系の立体化学をバリティで表わして並べたもの。

これらのリストを順に連結したものについて辞書的な

大小関係を比較して最小になるように可能な順列のすべてにわたって繰返す。このようにして得たコードを正準名とし, 得られた番号を正準番号とする。例として, スキーム 4 の ITS (18) の正準番号と正準名を図 8 に示した。この例では, 各リストの間に斜線を入れて読み易くしてあるが, 冗長でないことを重要視する場合は除いてもよい。

ここで ITS の正準名の意義について触れておきたい。これまでの方法では反応式を基本としているため, 例えば, スキーム 4 の反応は「1,1'-dihydroxy-1,1'-dicyclopentyl から spiro [5.4] decan-2-one への塩酸触媒下のピナコール転位」のように表現する。このように個別の反応を表現するのに, 「ピナコール転位」という反応型式

コード化する必要がある。上記の議論の範囲では、CBN を用いるコード化が有効である。その例は、表 4~6 に示した通りである⁵⁾。環状一本緒反応の反応中心グラフのコード化については原報²⁾に記載した。明らかなようにこのコード化は二本緒以上の反応中心グラフ(あるいは他の部分グラフ)には適用できない。

部分グラフといえども、ITS と同じく構造式であるから、第 6 項の方法と同様に正準名を付すことができる¹⁶⁾。この方法によるコード化は、一本緒反応に限らず二本緒以上の場合でも適用できることに特長がある。部分グラフでは、上記リストのうち(a)~(i)までを記述する。図 9 に代表的な反応型式(タイプ)4 種の正準名を示した。これらの反応中心グラフは、(f)~(h)のリスト(図中下線の部分)の相異で区別される。

このように、ITS から抽出したどのような部分グラフ(部分構造)でもコード化することができる。従ってどのような反応タイプでも、名称(正準名)を付すことができるようになった。

ここで、化合物と反応とを比較して、ITS 法の特徴を明らかにしたい。表 7 に示すように、化合物の分野では、構造(あるいは構造式)に対応するコンピュータ内部表現として結合表および正準名が使われる。化合物は、その部分構造によって化合物タイプに(多くは官能基によってケトンとかアルコールとかに)類別される。コンピュータは取り出した部分構造(多くは官能基)をフラグメントコードとして取り扱う。ところが反応の分野では、これまでは、反応や反応型式(タイプ)という概念はあっても、その表現は化合物の構造式を流用していたにすぎない(反応の前後の構造式を矢印で連結したいわゆる反応式)。ITS 法で導入した構造式としての ITS およびその各種部分グラフ(部分構造)は、表 7 に示すように、化合物における構造式と部分構造に対応している。コンピュータ内部表現としては、前項および本項で述べた正準名あるいは結合表が使用できる。ITS を構造式とみなす取り扱いによって、表 7 に示すような見事な対応関係が生まれる。反応タイプを、ITS の部分構造として認識し、しかもそれに正準名を付すという扱いは、従来

Fig. 9 Canonical codes for RCGs.

の方法に比較して質的に異なっているといえよう。

8. 形式電荷の処理^{9,20)}

第 1~7 項の議論では、形式電荷 (formal charge) および配位結合 (coordinate bond) に関わる問題は触れないでいた。実は、この問題の解決策として、化合物の構造に限っても決定版があるわけではない²⁵⁾。例えば、ジメチルスルホキシドは、Lewis 構造の記法の他に、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ (A), $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+-\text{O}^-$ (B), $(\text{CH}_3)_2\text{S}\rightarrow\text{O}$ (C) など様々に表現されている。スルホキシドが反応に関与する場合、電子対の移動で考えることが多いので、通常は A または B の記法が用いられる。それにしても、コンピュータで取り扱う場合は記号を統合する必要がある。A, B のうちどちらを採用するか? あるいは A と B を両方採用して、両者の変換プログラムを作成するか? それとも新し

Table 7 Comparison between the representation of compounds and that of reactions.

object	concept	representations for a computer	
compound	structure	connection table	canonical name
compound type	substructure	fragment code	
reaction	ITS	ITS connection table	canonical name
reaction type	substructure of ITS	(code)	canonical name

い記法を案出するか?

共有結合とイオン結合との境界は連続的である。例えば、塩化水素は目的によって H-Cl と H^+Cl^- とも書ける。それでは、塩化アンモニウムの場合はどうであろうか。化学者は通常 $\text{H}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ と書いて $\text{H}_4\text{N-Cl}$ とは書かない(もっとも NH_4Cl あるいは $\text{NH}_3\cdot\text{HCl}$ などの省略記号は許される)。ここには結合論に関する化学者の歴史的な思い入れが込められている。しかしコンピュータで取り扱う場合は(記号として処理する立場からは), 前のパラグラフと同じ困難にぶつかる。

ITS 法では, 合成空間 (synthesis space) と電荷空間 (charge space) を考えて, 上記の問題を処理する⁹⁾。スキーム 6 に示したスルホンアミドの生成反応を例にとる¹⁵⁾。この反応に対応する完全 ITS (full ITS) として 29 を考える (図 10)。この完全 ITS は, ピリジニウムクロリドの生成を記述するために電荷空間をもっている。電荷空間は, 関与する電荷を含む¹²⁷⁾。一方, 原子は合成空間に含まれる。電荷および原子を節点とみて, これらを, 恒結合, 出結合, 入結合でつなぐ。この際, 両空間にまたがる結合 (interspace bond, 空間間結合) は対応する電荷間の結合と同一種の虚結合としておく。

通常の ITS (30) を得るには, ITS への投影 (Projection to ITS, 略称 P_{ITS}) を考える。これは, 電荷の節点を取り除き, さらに空間間結合を除去し, 電荷間の結合 (intraspace bond 空間間結合) を対応する原子の節点間に投影する操作である。 P_{ITS} により得られた ITS (30) をさらに PP 操作にかけると五価の窒素を含んだ表現 (32) が生ずる。完全 ITS の PP 操作では, 電荷空間を含んだ表現 (33) が生ずる。ITS 法では, 表現 32 を表現 33 の投影として許容することにする。

Scheme 6¹⁵⁾

Fig. 10.

一方, 電荷間の結合を除去する操作 (イオン型 ITS への投影, projection to ionic ITS, 略称 P_{ION}) によれば, 29 から, イオン型 ITS (31) が生ずる。31 の PS および PP からは, ピリジニウムイオンの通常の表現 (34) を含

注 7) スルホンアミドの部分も電荷空間によって表現することもできるが, ここでは省略した。

んだ反応式が得られる。

以上のような約束のもとに, 30 のような通常の ITS を前記第 1~7 項で示した方法で取り扱うことにする。ITS (30) は五価の窒素を生ずるという意味で, 化学的には退歩にみえるかも知れないが, 大部分の反応情報はこ

の式で説明できる。これで説明できない情報は完全 ITS で補うことにするわけである。

コンピュータの側からいえば、完全 ITS のみを格納しておけばよい。あとの表現は、 P_{its} , P_{ion} , PP, PS などの操作で発生させることができる。完全 ITS の格納は、CBN を用いた結合表による。

9. 反応型式の列举(数え上げ)^{3, 4, 7, 8, 18, 20)}

第3項で反応中心グラフ(RCG)が反応型式の記述子となることを述べた。本項では、RCGの組織的な列举法について論ずる。RCGの列举は、反応データベースを作る場合の規模の見積りにとって重要である。また、反応設計にとっても、可能性のある反応型式を網羅するという意味で必須である。

容易にわかるように、反応の列举は図2に示した経路の逆を辿ればよい。図11にこの戦略によるRCGの列举法を示した。まず基本反応グラフ(BRG)を考え、この辺に単恒結合(—)あるいは二重恒結合(=)が置換すると考える。かくして得られた反応グラフ(RG)の各頂点(節点)に原子が置換して、RCGが生ずるとする。この列举はコンピュータでしらみつぶしに行うことも可能である

Fig. 11 Enumeration of RGs and RCGs.

が、ここではもうすこしスマートに数学的に取り扱うことにしよう。

まずRGの列举を六角形のBRG(11)を例にとって考えよう。このBRGに4本の単恒結合(—)を置換させる仕方には4種類ある(図9)。これらをRG異性体(RG isomers)と呼ぶことにする。この場合に4個のRG異性体しか存在しないことなどを示すのが目的である。

BRG(11)の各辺は D_3 と同型な置換群に属する³⁾。Pólyaの定理によれば、その巡回指標(cycle index)は次の式で表わされる¹⁸⁾。

$$Z(D_3) = (1/6)(s_1^6 + 3s_1^2s_2^2 + 2s_3^2)$$

この式の右辺の変数 s_k に、次のような結合図形目録(bond-figure inventory)を代入する。

$$s_k = 1 + x^k + y^k$$

ここに、 x は単恒結合(—)の、 y は二重恒結合(=)の置

Table 8 The reaction graphs of hexagonal class ($m=0\sim 6$, $n=0$)^{1, 3)}.

m	n	Nos. of reacn graphs ^b	Nos. of reacn pairs ^c	Reaction graphs ^{a, d}
0	0	1	1	
1	0	2	1	
2	0	4	3	
3	0	6	3	
4	0	4	3	
5	0	2	1	
6	0	1	1	

^a Table 8 may contain several reaction graphs which are not reasonable chemically. But they are not omitted for completeness of the list. ^b The numbers of reaction graphs are the coefficients of $x^m y^n$ in $G(x, y)$. ^c The numbers of reaction pairs are the coefficients of $x^m y^n$ in RG-pair-counting polynomial $P(x, y)$. ^d Each couple of reaction graphs linked with a bracket is a reaction pair.

換に対応している。得られた式を展開すると、次に示すような母関数(generating function) $G(x,y)$ が生ずる。

$$\begin{aligned} G(x,y) &= Z(D_3, 1+x^k+y^k) \\ &= 1+2x+2y+4x^2+6xy+4y^2+6x^3+12x^2y \\ &\quad +12xy^2+6y^3+4x^4+12xy^3y+18x^2y^2 \\ &\quad +12xy^3+4y^4+2x^5+6x^4y+12x^3y^2+12x^2y^3 \\ &\quad +6xy^4+2y^5+x^6+2x^5y+4x^4y^2+6x^3y^3 \\ &\quad +4x^2y^4+2xy^5+y^6 \end{aligned}$$

ここで $x^m y^n$ の係数は、 m 個の単恒結合(—)と n 個の二重恒結合(=)をもつ RG 異性体の数を表わす。このような $G(x,y)$ を **RG 数え上げ多項式 (RG-counting polynomial)** と呼ぶことにする。表 8 に $m=0\sim6$, $n=0$ の場合を例示する。

表 8 中、大カッコで結んだ 2 個の RG は互いに逆反応の関係にある。このような一対の RG を反応対⁸⁾(reaction pair)と呼ぶ。また、表中単独のものは、反応対が自己に一致するもので、自己反応対(self-reaction pair)と呼ぶ。原報³⁾には、反応対を数え上げる多項式(RG-pair-counting polynomial)も誘導されている^{注9)}。

同様の取り扱いで、偶数員環の RG³⁾、奇数員環の RG⁴⁾ および各種多本緒の RG^{7,8)} の数え上げを行った。詳しくは原報を参照されたい。

次に、与えられた RG から **RCG 異性体 (RCG isomers)** を数え上げる方法について述べる^{18,20)}。RG (10) を例にとる。この反応グラフは C_2 に同型な置換群に属する。図 12 に示すように各頂点は三種類の節点をもっている。これを置換群の言葉では、「軌道(orbit)として、 $\Delta_1 = \{1, 2\}$, $\Delta_2 = \{3, 4\}$, $\Delta_3 = \{5, 6\}$ をもつ」という^{注10)}。

Fig. 12 Orbits of RG 10.

このうち、 Δ_1 の各頂点は、三価以上の原子しか置換し得ないのに対して、 Δ_2 および Δ_3 の各頂点は、二価以上の原子であれば置換しうる。このように各頂点に置換しうる原子の最小の原子価を**最小原子価 (obligatory minimum valency)** と称することにしよう。この定式化によ

り RCG の数え上げは、最小原子価を考慮に入れなければならないことがわかる。 Δ_1 に a_k なる変数、 Δ_2 および Δ_3 に b_k なる変数を与えることにすれば、(拡張された)Pólya の定理は、次のような巡回指標を与える(証明は原報¹⁸⁾参照)。

$$Z(C_2) = (1/2) (a_1^2 b_1^2 + a_2 b_2^2)$$

ここで簡単のため、置換させる原子を C, N, O の中から選ぶことにする。この場合、 Δ_2 および Δ_3 の各頂点は、C, N, O のすべてが置換しうるのに対し、 Δ_1 の頂点に置換するのは C, N のみである。従って、次のような原子図形目録(atom-figure inventory)を導入する。

$$\begin{cases} a_k = 1 + u^k & (\Delta_1 \text{ に対して}) \\ b_k = 1 + u^k + v^k & (\Delta_2 \text{ および } \Delta_3 \text{ に対して}) \end{cases}$$

ここで u は N, v は O の置換に対応している。これらを巡回指標に代入して、RCG 数え上げ多項式 $G(u,v)$ を得る。

$$\begin{aligned} G(u,v) &= 1+3u+2v+9u^2+10uv+4v^2+10u^3+20u^2v \\ &\quad +12uv^2+2v^3+9u^4+20u^3v+20u^2v^2+6uv^3 \\ &\quad +v^4+3u^5+10u^4v+12u^3v^2+6u^2v^3+uv^4+u^6 \\ &\quad +2u^5v+4u^4v^2+2u^3v^3+u^2v^4 \end{aligned}$$

この多項式の $u^m v^n$ の係数が、 $C_{6-m-n} N_m O_n$ の RCG 異性体の数を表わしている。表 9 に、 $C_4 NO$ (10 個) および $C_4 N_2$ (9 個) の RCG 異性体を例示した。これらの個数は、 $G(u,v)$ 中 uv および u^2 の係数として表われている。原報¹⁸⁾には、各種の RG をもとにした RCG の数え上げ多項式を示した。

Table 9 $C_4 NO$ and $C_4 N_2$ isomers based on RG (10)¹⁸⁾

注 8) グラフ理論では、通常頂点のみの置換を考える。本稿の取り扱いは、辺への置換を考えている点で新しい。

注 9) 従来の取り扱いには、反応対の概念がない。本稿の反応対および自己反応対の定義により、反応型式が明確に取り扱えるようになった。

注 10) 量子化学という orbital とは異なることに注意。

10. おわりに

既に、表7の説明として、反応における概念と化合物における概念との対応を述べた。この対応は反応をITSで表わすことによってはじめて明確な形として露呈したものである。表10は、この対応関係をさらに補足したものである。有機化合物は、前後で変化しない反応であるとみなせば、反応に包含される。このことは、「ITSのうちで、恒結合のみで構成されているものが、有機構造である」ということに言い直せる。即ちITSは、通常有機構造を包含する。虚結合は、通常の結合の拡張であり後者を含むこと等々、表10に示す包含関係は重要である。

Table 10 Extended concepts in ITS¹³⁾.

Organic reaction	⊃	Organic compound
ITS	⊃	Structure
ITS connection table	⊃	Connection table
Imaginary bond	⊃	Bond
Complex bond number	⊃	Bond multiplicity
ITS ring	⊃	Ring

この事実は、これまで化合物の分野で開発されたコンピュータ技術(ソフトウェア)が、ある拡張を加えればITS法の中に取り込めることを示唆する。それ以上に、化合物構造の範囲では見通しがはっきりしないようなものでも、ITSの範囲に拡張して考えるとより広い展望が開けることは特筆すべきであろう(例えばESERなど)。

このようにして、有機反応を記述する新しい言葉として、ITSとそれに関係する諸概念が得られた。ITSを基本にしたコンピュータシステムFORTUNITS(Fuji Organic Reaction Treating UNity based on Imaginary Transition Structures)を現在開発中であることを申し添える。

謝 辞

カラー口絵は、FORTUNITS登録システム(プロトタイプ)により描画したものである。プロトタイプの作製、作画および撮影の労をとられた当研究所研究員竹内雅志氏

に深謝する。

(昭和63年11月14日受理)

文 献

- 1) 藤田眞作, 有合化, **44**, 354 (1986)
- 2) S. Fujita, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **26**, 205 (1986)
- 3) Idem, *ibid.*, **26**, 212 (1986)
- 4) Idem, *ibid.*, **26**, 224 (1986)
- 5) Idem, *ibid.*, **26**, 231 (1986)
- 6) Idem, *ibid.*, **26**, 238 (1986)
- 7) Idem, *ibid.*, **27**, 99 (1987)
- 8) Idem, *ibid.*, **27**, 104 (1987)
- 9) Idem, *ibid.*, **27**, 111 (1987)
- 10) Idem, *ibid.*, **27**, 115 (1987)
- 11) Idem, *ibid.*, **27**, 120 (1987)
- 12) S. Fujita, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 597 (1988)
- 13) S. Fujita, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **28**, 1 (1988)
- 14) Idem, *ibid.*, **28**, 78 (1988)
- 15) Idem, *ibid.*, **28**, 128 (1988)
- 16) Idem, *ibid.*, **28**, 137 (1988)
- 17) S. Fujita, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 605 (1989)
- 18) S. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **61**, 4189 (1988)
- 19) J. Haggin, *Chem. Eng. News*, **64**, 75 (1986)
- 20a) S. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **62**, 662 (1989)
- b) S. Fujita, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **29**, 22 (1989)
- 21) M. Plotkin, *J. Chem. Doc.*, **11**, 60 (1971)
- 22a) E.J. Corey, G. Petersson, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 460 (1972)
- b) W.T. Wipke, T.M. Dyott, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **15**, 140 (1975)
- 23) J.B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6847 (1971)
- 24) H.L. Morgan, *J. Chem. Doc.*, **5**, 107 (1965)
- 25) W. Hückel, "Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie", 第8版(訳: ヒュッケル有機化学)商工出版社第1巻, 第1部, 第1章(1959)

(参考書)

- 26) 小野修一郎編, コンピュータケミストリー, 丸善(1988). 特に第3章(工藤喜弘)および第4章(花井莊輔)

用語解説

構造式としての虚遷移構造(式)を正確に記述するために, 本稿では多くの術語を導入した。このほとんどが筆者による新造語である。これらの術語が定着することを希って, 辞書形式での解説を試みる。

アイティーエス ITS imaginary transition structure(虚遷移構造)の略。

アイティーエスカン ITS 環→きょかん

アイティーエスけつごう ITS 結合(ITS bond)→きよけつごう

アイティーエスけつごうひょう ITS 合表→きよせんいこうぞうのけつごうひょう

アイティーエスへのとうえい ITS への投影→きよせんいこうぞうへのとうえい

イーエスイーアール ESER essential set of essential rings の略。虚環から, 反応情報として必要のない環構造(結束環, 多重結束環および従属環)を除いた残りの環の集合。

イオンがたアイティーエスへのとうえい イオン型 ITS への投影→イオンがたきよせんいこうぞうへのとうえい

イオンがたきよせんいこうぞう イオン型虚遷移構造(ionic imaginary transition structure)反応に電荷が関与することを示すために, 電荷を独立の節点として明示した虚遷移構造。通常は使用せず, 表示用にのみ用いる。

イオンがたきよせんいこうぞうへのとうえい イオン型虚遷移構造への投影(projection to ionic imaginary transition structure)完全虚遷移構造から, イオン型虚遷移構造を作る操作。

いっぽんしよはんのう 一本緒反応(one-string reaction)反応緒を一本のみ含む虚遷移構造で表わされる反応。

かいかんきょう 開環橋(bridge of ring-opening)虚遷移構造に含まれる環構造の一つ。開環反応に対応する。

かんぜんきよせんいこうぞう 完全虚遷移構造(full imaginary transition structure)電荷を含む反応を記述するために, 電荷を節点として含む電荷空間を考え, これを原子を含む合成空間に付属させた虚遷移構造。電荷内での虚結合を空間内結合, 電荷空間と合成空間の間を結ぶ虚結合を空間間結合という。

きはんはんのうグラフ 基本反応グラフ(basic reaction graph)反応グラフから恒結合を除いたグラフ。正味の電子対の動きを示す。基本反応グラフは, 反応緒を一本以上含んでもよい。

ぎやくはんのうへのへんかん 逆反応への変換(transformation to the reverse reaction)虚遷移構造およびその部分構造において, すべての入結合を出結合に, すべての出結合を入結合に変える操作。生じた構造は, もとの反応の逆反応を表わす。

きょかん 虚環(imaginary ring)虚遷移構造に含まれる環。開環橋, 閉環橋, 転位橋, 不変環およびその他の環に分類される。虚環の節点のすべてが一本の反応緒の節点と一致する場合もある。ITS 環ともいう。

きよけつごう 虚結合(imaginary bond)恒結合, 入結合, 出結合の組み合わせからなる結合。ただし入結合と出結合は同時に含まれることはない。15 種類の虚結合が存在する。コンピュータの内部表現として複素結合数に対応させて用いる。

きよせんいこうぞう 虚遷移構造(imaginary transition structure)ITS と略すこともある。反応に関与する原子または原子団(節点)を, 恒結合, 入結合および出結合で結んだ構造。二つの節点の間の結合は, 恒結合のみ, 恒結合と入結合の組み合わせ, 恒結合と出結合の組み合わせのいずれかである。これらの組み合わせを虚結合と称する。

きよせんいこうぞうのけつごうひょう 虚遷移構造の結合表(connection table of imaginary transition structure)虚遷移構造に含まれる原子または原子団のリストとそれらを結ぶ虚結合を複素結合数で表わしたリストとを含む表。ITS のコンピュータ内部表現の一つ。他の情報(例えば原子等の節点のxyz座標値など)を付属させてもよい。

きよせんいこうぞうへのとうえい 虚遷移構造への投影(projection to imaginary transition structure)ITS への投影ともいう。完全虚遷移構造から電荷空間を取除いて, 虚遷移構造を作る操作。

くわかんかんけつごう 空間間結合(interspace bond)合成空間と電荷空間とを結ぶ虚結合。

くわかんないけつごう 空間内結合(intraspace bond)合成空間内または電荷

空間内に含まれる虚結合。

けつごうひょう 結合表→きよせんいこうぞうのけつごうひょう

ごうせいくわかん 合成空間(synthesis space)完全虚遷移構造において, 原子および原子団を節点として含むそれらの間の虚結合を含むような空間。

さんせつぶぶんグラフ 三節部分グラフ(three-nodal subgraph)炭素反応中心に2個の非炭素反応中心が結合したグラフ。二本の虚結合のうち, 片方は入結合を含み, 他方は出結合を含む。各種の置換反応の記述子となる。じこはんのうつい 自己反応対(self-reaction pair)逆反応への変換によって不変な反応対。

しゅつけつごう 出結合(out-bond)虚遷移構造の中に存在する結合の一つ。出発系のみ由来する結合である。グラフ的に, で表わす(カラー表示では, 例えば赤の直線を用いる)。

しゅっぱつけいへのとうえい 出発系への投影(projection to the starting stage)虚遷移構造またはその部分グラフより, 入結合を消去する操作。この操作により, 出発系が再生される。PS と略す。

せいじゅんめい, きよせんいこうぞうの—— 虚遷移構造の正準名(canonical name of an imaginary transition structure)虚遷移構造の各節点に一義的な番号を付し, それに従って一義的に作成したコード。

せいじゅんめい, ぶんぶんグラフの—— 部分グラフの正準名(canonical name of a subgraph)虚遷移構造の部分グラフを取り出し, この各節点に一義的な番号を付し, これをもとに作成した一義的なコード。反応型式に対応する部分グラフに付した正準名は, 反応の分類に有効である。

せいせいけいへのとうえい 生成系への投影(projection to the product stage)虚遷移構造またはその部分グラフより, 出結合を消去する操作。この操作により, 生成系が再生される。PP と略す。

タイプエイけつごう タイプA結合(type A bond)虚結合のうち, 恒結合を含むものの総称。—, の9種。

タイプシーけつごう タイプC結合(type C bond)虚結合のうち, 入結合のみからなるものの総称。 の3種。

タイプビーけつごう タイプB結合(type B bond)虚結合のうち, 出結合のみからなるものの総称。 の3種。

たんこうけつごう 単恒結合(single par-bond)虚結合(,)など)に含まれる一重の恒結合。例えば, は, 出結合に単恒結合を付加したものとみなせる。

てんいきょう 転位橋(bridge of rearrangement)虚遷移構造に含まれる環構造の一つ。出結合のみからなる虚結合(タイプB結合)1本と, 入結合のみからなる虚結合(タイプC結合)を含み, 他の虚結合はタイプA結合である(すべて恒結合を含む)ような環をいう。この環の存在は, 転位反応であることを示す。

でんかくわかん 電荷空間(charge space)反応に関与する電荷を節点とみなし, これを含む空間を仮想的に考える。この空間を電荷空間という。電荷は, 空間内結合あるいは空間間結合で結ばれる。

にじゅうこうけつごう 二重恒結合(double par-bond)虚結合(,)など)に含まれる二重の恒結合(≡)。

にほんしよはんのう 二本緒反応(two-string reaction)反応緒を2本含む虚遷移構造により表わされる反応。

にゅうけつごう 入結合(in-bond)虚遷移構造の中に存在する結合の一つ。生成系のみ由来する結合である。記号として (カラーでは緑の直線)を本稿では用いる。結合が生成することに相当する静的表現。

はんのうかく 反応核(reaction kernel)炭素反応中心が複数連っているグラフ。炭素中心1個のみの場合も含む。

はんのうグラフ 反応グラフ(reaction graph)虚遷移構造より反応中心とそれらの間の虚結合を取出したグラフ。ただし, 反応中心を抽象的に球とみなす。

はんのうしよ 反応緒(reaction string)出結合および入結合が交互に連った図形。虚遷移構造および部分グラフのいずれに現われてもよい。有機電子論

における電子の移動を抽象化したものといえる。

はんのうししょう 反応緒数(stringity) 虚遷移構造などに含まれる反応緒の数。一本緒反応、二本緒反応の項をみよ。

はんのうちゅうしん 反応中心(reaction center) 出結合および(または)入結合が接合している節点。

はんのうちゅうしんグラフ 反応中心グラフ(reaction-center graph) 虚遷移構造に含まれるすべての反応中心とそれらの間の虚結合を取出した部分グラフ。反応型式を表わす。反応中心の節点の値(原子の種類)を不問としたものが反応グラフである。

はんのうつい 反応対(reaction pair) 逆反応への変換操作により相互に変化する一対の反応中心グラフ(または反応グラフ)。自己反応対の項も参照。

ふくそけつごうすう 複素結合数(complex bond number) 虚結合の内部表現として定めた一対の整数(a b)。ただし a は出発系での多重度, b は生成系と出発系の多重度の差を表わす。定義により $a+b$ は生成系の多重度を表わす。

ふへんかん 不変環(invariant ring) 虚遷移構造に現われる環構造の一つ。環に含まれる虚結合のいずれもが、少なくとも1本の恒結合を含むような場合をいう。

へいかんきょう 閉環橋(bridge of ring closure) 虚遷移構造に含まれる環構造の一つ。入結合のみからなる虚結合(タイプC結合)を一本以上含み、残りの虚結合はタイプA結合である(すべて恒結合を含む)ような環。閉環反応に対応する。

まったんきじゅつし 末端記述子(terminal descriptor) 三節または四節部分グラフ(一般に n 節部分グラフ)の末端にある非炭素反応中心を取り出しそれらに虚結合を接合させた部分グラフ。残りの炭素反応中心よりなる部分グラフを反応核という。

よんせつぶぶんグラフ 四節部分グラフ(four-nodal subgraph) 相隣る2個の炭素反応中心とそれらに接合した非炭素反応中心を取り出したのち、各節点を結ぶ虚結合を付した部分グラフ。脱離反応、付加反応などの反応型式を表わす。

次 号 予 定

「ホスト-ゲストケミストリー」特集号

巻 頭 言

分子認識化学の幕開け……………三 角 荘

総説および総合論文

シクロファン——人工レセプター・人工酵素としての分子認識能……………村 上 幸 人

菊 池 純 一

クラウンエーテル・クリプタンド……………佐 々 木 茂 貴

古 賀 憲 司

修飾シクロデキストリンの化学……………池 田 博 緒

戸 田 不 二

ポルフィリンにおける分子認識……………生 越 久 靖 久

黒 田 裕 久

機能性カリックスアレーンの合成と分子認識作用……………有 村 隆 志

新 海 征 治

二分子膜……………松 田 勲

石 川 雄 一

生体系におけるホスト-ゲストケミストリー: DNA の分子認識……………国 武 豊 喜

黒 田 玲 子

バイオセンサー……………軽 部 征 夫

城 野 正 博

強誘電性液晶……………福 田 敦 夫

木 村 栄 一

「ホスト-ゲストケミストリー」についての総括・将来について……………

十 字 路

induced-fit 機構……………村 上 幸 人

クリプタンド……………古 賀 憲 司

キャビタンド……………古 賀 憲 司

スフェランド……………古 賀 憲 司

アトロプ異性……………古 賀 憲 司

キャップ試薬……………戸 田 不 二

μ -オキソ錯体……………生 越 久 靖 久

液晶-相転移- T_c ……………石 川 雄 一

ワトソククリップ型水素結合とフーグスティン型水素結合……………黒 田 玲 子

A, B 型 DNA と Z 型 DNA……………黒 田 玲 子

ロンドン分散力……………黒 田 玲 子

強誘電性(体)/(非強誘電性)……………福 田 敦 夫

新しい合成, REVINDEX, ほか