

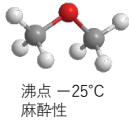
グラフ理論の秘密:
異性体を数える旅
静岡大学 理学部 化学科
関根 理香

目次

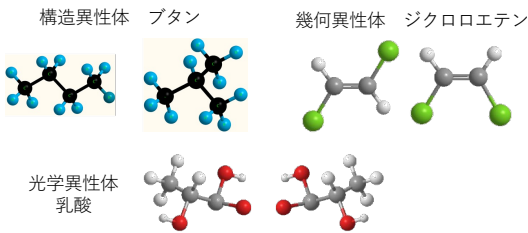
- 1. 異性体とはどんなものか
- 2. メタルクラスター
- 3. グラフと隣接行列
- 4. 異性体の数え上げ
- 5. 研究成果の紹介 (資料なし)

1. 異性体とはどんなものか

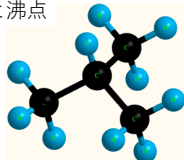
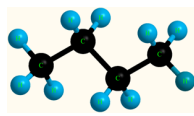
分子式 (化学式) が同じだが性質の異なる化合物
例: エチルアルコールとジメチルエーテル
分子式 (化学式) はともに C_2H_6O



様々な異性体

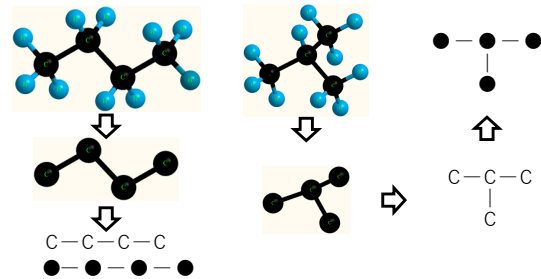


今日のカフェでは構造異性体を取りあげる
飽和炭化水素の構造異性体と沸点

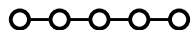


分子式はどちらも C_4H_{10}

今後の異性体の表記>>炭素の結合様式にのみ注目



C_5H_{12} 異性体3種類



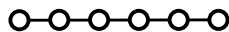
答えは次のページに

?

?

7

C_6H_{14} 異性体5種類



?

?

?

?

答えは次のページに

8

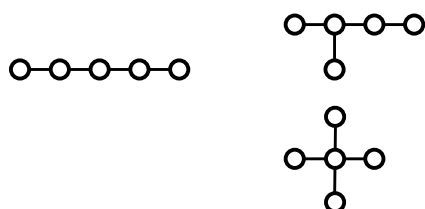
9

10

11

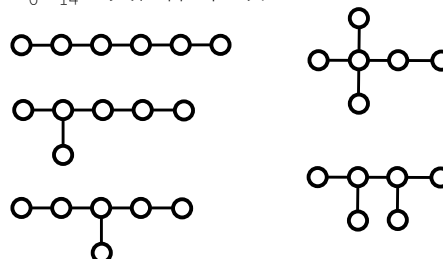
12

C_5H_{12} 異性体3種類



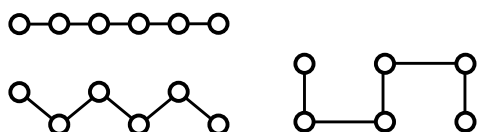
13

C_6H_{14} 異性体5種類



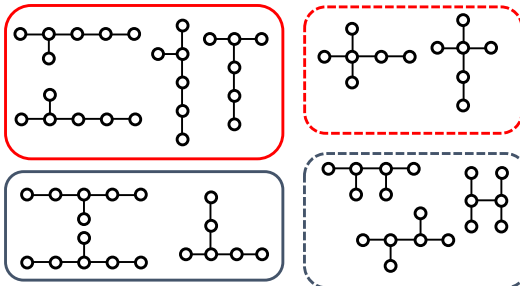
14

C_6H_{14} 違うように見えても同じ異性体



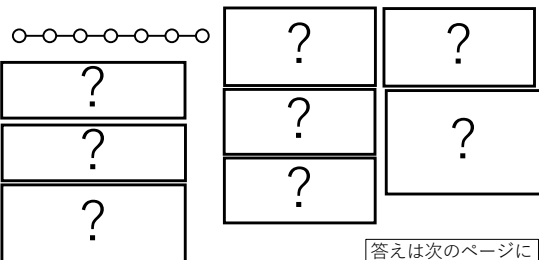
15

C_6H_{14} 違うように見えても同じ異性体



16

C_7H_{16} 異性体9種類



17

ここまで示したような炭化水素の構造異性体の数
(C_nH_{2n+2} アルカン)

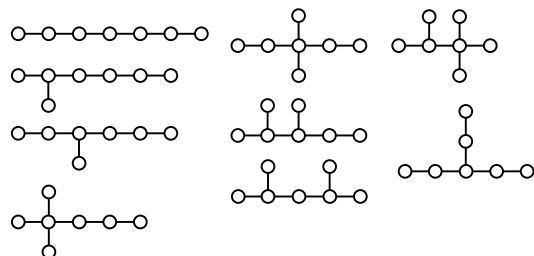
炭素数	異性体の数	炭素数	異性体の数
1	1	9	35
2	1	10	75
3	1	11	159
4	2	12	355
5	3	13	802
6	5	15	4347
7	9	20	366319
8	18	30	4111846763

出典

細矢治夫
「トポロジカル
インデックス」
日本評論社

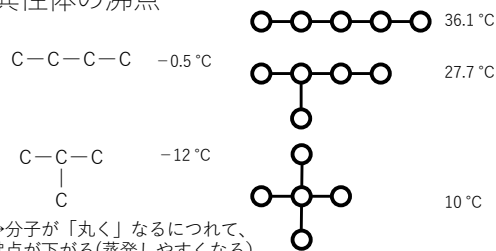
ト部吉庸「化学
の新研究」
三省堂

18

C₇H₁₆ 異性体9種類

19

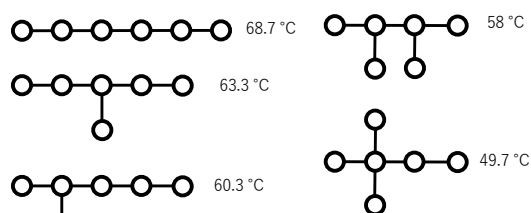
異性体の沸点



→分子が「丸く」なるにつれて、
沸点が下がる(蒸発しやすくなる)

細長いほど分子同士がからまりやすくなり、蒸発しにくくなる？

20

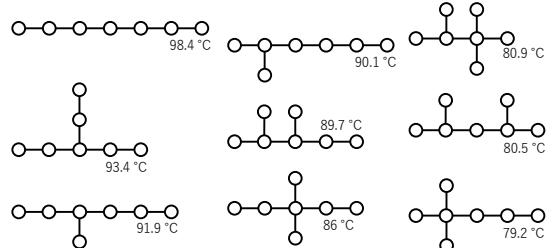
C₆H₁₄ 異性体5種類

細長いものから丸いものの順に並んでいるか？

21

C₇H₁₆ 異性体9種類

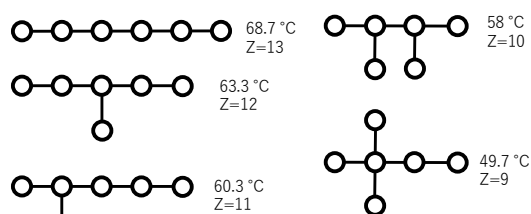
細長い、丸いってなんだろう？
何か数字にできる目安がほしい！



22

細矢インデックス (Z-インデックス)

「分子の丸っこさ」を数値にしたもの

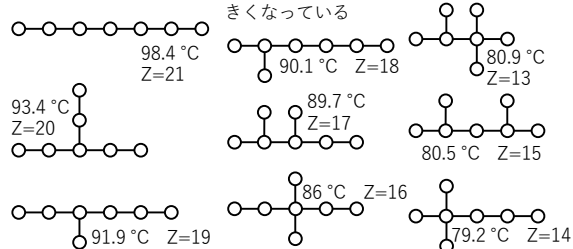
C₆H₁₄

沸点が高いものほどZインデックスの値が大きい

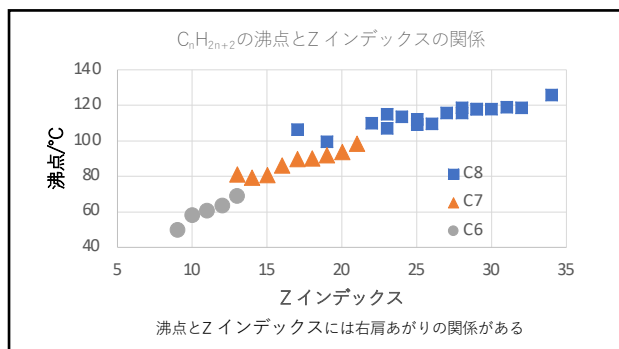
23

C₇H₁₆ のZ-インデックス

Z=13のものを除いて、沸点が高いものほどZインデックスの値が大きくなっている



24



25

2. メタルクラスター

今回扱う分子は、普通の分子ではありません

原子13個のクラスター

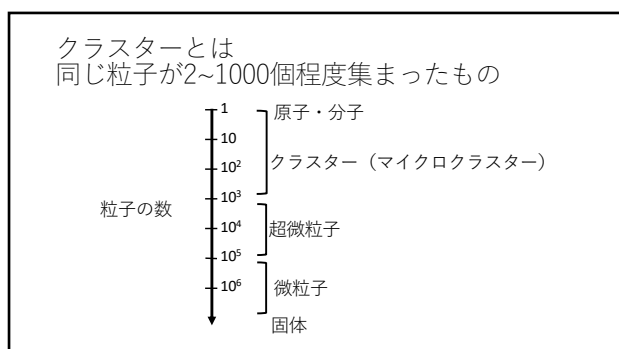
原子55個

原子147個

© 1998 Encyclopedia Britannica, Inc.

表面の割合が多いので反応しやすい。とても小さいので固体とは違う性質を示す 例) 金が触媒になるなど
粒子の大きさで性質を変えられる→小さすぎて、形がよくわからない

26



27

金属クラスターの構造異性体

炭素よりもたくさんの結合の手の数をもっている (最大12) ため変な構造のものたくさん考えられる

3量体(3原子分子)

4量体

答えは最後のページに

28

異性体のグラフ

グラフとは (高校数学 (C) では「離散グラフ」と表現) いくつかの点とそれらを結ぶ何本かの線で表された図である

ここまでの、炭化水素やメタルクラスターの異性体を表すのに使ってきた図も「グラフ」だった

30

グラフを「数」で表す工夫→隣接行列

行列...数字や文字を表のように長方形に並べたもの

例 2つの店XとYで、黒、赤、青のボールペンがそれぞれ何本売れたかを表した、左の表のうち数字の並びを括弧で囲んだものを「行列」という

	黒	赤	青
X	55	61	21
Y	78	64	32

表

行列

第1行 → (55 61 21)
第2行 → (78 64 32)

↑ ↑ ↑
第1列 第2列 第3列

31

グラフを「数」で表す工夫→隣接行列

① グラフの点に番号をつける
② 行列の行の数字と列の数字が「線でつながっている」ときは「1」、「つながっていない」ときは「0」を書く
③ 同じ点どうしのところには「0」を書く

◆ 行と列がいれかわったところには、同じ数字が書かれる(対称行列)

隣接行列 (Path Graph):

	1	2	3	4	5
1	0	1	0	0	0
2	1	0	1	0	0
3	0	1	0	1	0
4	0	0	1	0	1
5	0	0	0	1	0

隣接行列 (Complete Graph K5):

	1	2	3	4	5
1	0	1	1	1	1
2	1	0	1	1	1
3	1	1	0	1	1
4	1	1	1	0	1
5	1	1	1	1	0

32

4. 異性体の数え上げ
異性体のリストをつくるために、
[0][1]の並び方が異なるすべての隣接行列のリストを作成する

点3個の隣接行列

赤枠の部分には必ず0がはいる
A,B,Cは2か所ずつあるが、同じ番号のところには同じ数字がはいる(対称行列)

隣接行列のリスト:

- {A, } {A,B} {A,B,C}
- {0,0} {0,0,1}
- {0,1} {0,1,0}
- {1,0} {1,0,0}
- {1,1} {1,1,0}
- {1,1,1}

33

異性体のリストをつくるために、
[0][1]の並び方が異なるすべての隣接行列のリストを作成する

点3個の隣接行列

赤枠の部分には必ず0がはいる
A,B,Cは2か所ずつあるが、同じ番号のところには同じ数字がはいる(対称行列)

2 × 2 × 2 = 8個通りの並べ方

隣接行列のリスト:

- {0,0,0} {1,0,0} {0,1,0} {0,0,1}
- {0,1,1} {1,0,1} {1,1,0} {1,1,1}

34

隣接行列から異性体をつくる その1

隣接行列: {0,0,0}

異性体: ① ② ③

隣接行列: {1,0,0}

異性体: ① ② ③

35

8通りの異性体があるわけではない

同じ組み合わせ (2個の点がつながり、1点はどこもつながらない) 異性体ではない

点がつながっていないので異性体ではない

点3つの異性体は青枠と赤枠の2種類のみ
つながっていない点があるものは異性体にカウントしない
番号付けを変えたら、一致する異性体を同じものとしてカウントする

点の番号づけが違うが、同じ異性体である

隣接行列のリスト:

- {0,0,0} {1,0,0} {0,1,0} {0,0,1}
- {0,1,1} {1,0,1} {1,1,0}
- {1,1,1}

36

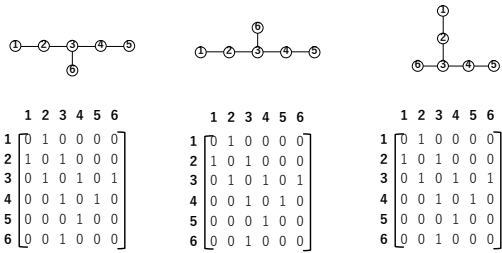
同じ異性体であることを見分けたい

隣接行列のリスト:

- {0,1,1} {1,0,1} {1,1,0}

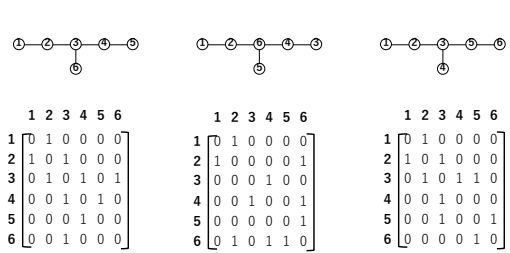
37

同じ異性体なら隣接行列はすべて同じ？



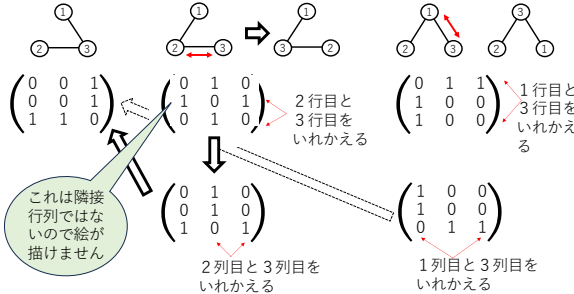
38

同じ異性体でも番号づけがかわると隣接行列は違ってくる



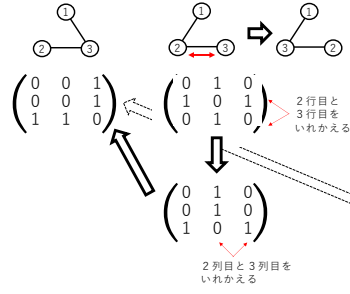
39

2番と3番をいれかえたい 1番と3番をいれかえたい



40

2番と3番をいれかえたい



41

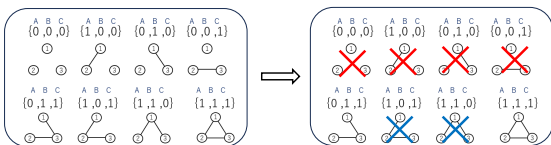
隣接行列をもとに同じ異性体かどうかを判定するには行と列の入れ替えを繰り返して、同じ隣接行列になるかどうかを判定すればよい

とはいっても、入れ替えの結果、一定の規則のもとに「0」と「1」が並ぶようにしなければならないので、アルゴリズム(プログラム)をつくるのはとても面倒

既成の「異性体判定アルゴリズム(プログラム)」がたくさんあるので、それを活用した

ここまでのまとめ 異性体のリストをつくる

1. A、B、C...に「1」または「0」をあてはめるあらゆる可能性を並べて、隣接行列をつくる
2. どの点ともつながっていない点が存在する形は排除 ×
3. 隣接行列の行と列をいれかえ、一定のルールで並べるようにして、同じ隣接行列になるかどうかを判定する。同じ隣接行列にならないければ異性体 ×



42

2~11個の原子で作られる金属クラスターの異性体の数

原子数	異性体の数	原子数	異性体の数
2	1	7	853
3	2	8	11 117
4	6	9	261 080
5	21	10	11 716 571
6	112	11	1 006 700 565

<https://oeis.org/A001349>

10量体の異性体をすべて列挙するのに、1カ月程度かった(6年ほど前)

43

計算に時間がかかる原因

$$\begin{pmatrix} 0 & A & B \\ A & 0 & C \\ B & C & 0 \end{pmatrix} \quad 2^3=8\text{個の候補}$$

原子10個だと $2^{45} \approx 3 \times 10^{13}$ (30兆)
個の候補がある

$$\begin{pmatrix} 0 & A & B & C \\ A & 0 & D & E \\ B & D & 0 & F \\ C & E & F & 0 \end{pmatrix} \quad 2^6=64\text{個の候補}$$

候補が多い／異性体の数が多い

候補に対して、それまでに見つかった異性体のすべてと比べる必要がある

最後の方は一千万以上の異性体と比較し、「同じ異性体」か「新しく見つかった異性体」かを判別しなければならない。

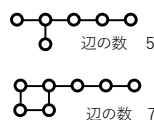
$$\begin{bmatrix} 0 & A & B & C & D \\ A & 0 & E & F & G \\ B & E & 0 & H & I \\ C & F & H & 0 & J \\ D & G & I & J & 0 \end{bmatrix} \quad 2^{10}=1024\text{個の候補}$$

44

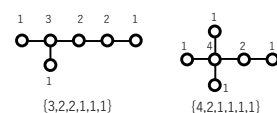
異性体の判定を効率よく行うために

- 絶対に同じ異性体にならないもの同士の比較を行わない
構造の特徴で前もって場合分けを行う

特徴その1 辺の数



特徴その2 一つの頂点からでている辺の数



45

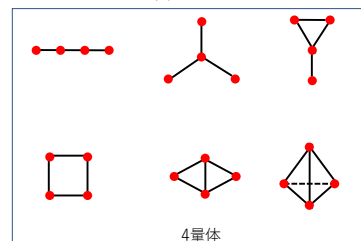
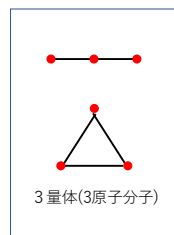
10量体の辺の数別の異性体の数 計11,716,571

- 実際にこのリストと同じ数だけの異性体が求められた

辺	異性体の数	辺	異性体の数	辺	異性体の数	辺	異性体の数	辺	異性体の数
9	106	17	361,342	25	1,057,896	33	15,767	41	11
10	657	18	561,106	26	827,086	34	6,757	42	5
11	2,678	19	795,630	27	595,418	35	2,768	43	2
12	8,548	20	1,032,754	28	394,820	36	1,102	44	1
13	22,950	21	1,229,228	29	241,428	37	428	45	1
14	53,863	22	1,343,120	30	136,370	38	165		
15	112,618	23	1,348,674	31	71,293	39	66		
16	211,866	24	1,245,369	32	34,652	40	26		

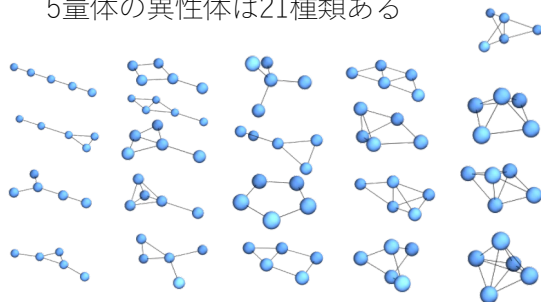
46

金属クラスターの構造異性体



47

5量体の異性体は21種類ある



48