

数理 科学

11
2014

特集

応用するトポロジー

“柔らかい幾何学”がもたらす諸分野の発展

巻頭言

トポロジーと数学の
いろいろな分野との関連

空間グラフのトポロジー

DNAトポロジー

結び目のエネルギー

流体力学とトポロジー

トポロジーとゲージ理論

高分子とトポロジー

[コラム] Wittenとトポロジカル場の理論
の登場

《連載》 例題形式で探求する
微積分学の基本定理 その12

微分方程式を考える その4

経路積分と量子解析 その4

出口 哲生

河内 明夫

新國 亮

下川 航也

今井 淳

木村 芳文

伊藤 克司

手塚 育志

藤 博之

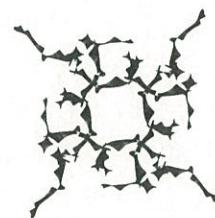
森田 茂之

小澤 徹

鈴木 増雄



高分子とトポロジー



手塚 育志

1. はじめに

プラスチック、フィルム、合成繊維などの素材となる合成高分子、タンパク質、核酸(DNA)、天然繊維などを構成する生体高分子は、いずれも基礎単位となる化学構造(モノマー単位)が数百から数万個連結された一次構造を持つことが知られている¹⁾。これら高分子物質は、メタンやベンゼンなどの低分子物質と「分子」として共通の化学・物理的性質をもつが、その「かたち」に着目すると、幾何学的またはトポロジー的な違いが認められる。一般に、低分子化合物の「かたち」は、分子を構成する原子間の結合角(例えば炭素のまわりの結合角)および原子間の結合距離を不变量として、いわばユークリッド(かたい幾何学)的構造体として表現される。一方、高分子化合物は、モノマー単位の化学構造、およびその連結様式によって、剛直(かたい棒状)なものから柔軟(やわらかいひも状・屈曲性)なものまで、様々な特性を示す。さらに、ポリエチレンのような屈曲性高分子では、炭素原子間結合の回転自由度のために、セグメントの全長は一定・不变のままで、高分子の長さスケールでは、1次元的な「かたち」を変形することができる。また、末端をもつ屈曲性高分子によって作られる直鎖線または曲線状の「かたち」と、相互に変換できる末端のない单環(ring)、三角形、四角形の「かたち」は区別される。このように、やわらかくて長い「ひも」としてイメー

ジされるナノスケールの分子としての高分子物質の「かたち」の特性は、トポロジー(やわらかい幾何学)的アプローチによって考察できる²⁾。

また、結び目(knot)と单環のひもは、直感的には「区別される」かたちだが、トポロジーでは、結び目と单環は「4次元空間」では相互変換できるとされる。さらに、单環状と結び目状のDNAは、トポイソメラーゼ(酵素)によって相互変換することが知られているが、DNA鎖の化学的な「切断-再結合」もストロボ的にはトポロジー的な「線分のすりぬけ」と同じに見える³⁾。

このように、高分子の「かたち」の特性を理解し・予測するための数学・幾何学的アプローチは、抽象化によって事象の本質を顕在化させることで、現実の空間で目に見える(よう直感される)マテリアルを取り扱う材料科学に、先入観のない新たな視点を提供する⁴⁾。実際、「かたち」をイメージすることは、その本質を理解することと密接に結びつき、また、様々な「かたち」と「はたらき」との思いがけない関係は、自然現象や人工物の様々なレベルで体験できる。私たちの直観は、しばしば固定観念として常識化されるが、数学・幾何学からの挑発は、これを打ち破る契機となるかもしれない⁵⁾。

特に最近、高分子の構造設計の自由度が、連鎖的な1次元的成长(低分子モノマーの重合)で得られる直鎖状だけでなく、多様な非直鎖(分岐・環)状へと拡大し「かたち」から始める高分子のマテリアルデザインが急速に進展している。した

がって、高分子の「かたち」の基本特性を理解することは、高分子材料設計の基礎としても不可欠になっている²⁾。

結び目の幾何学的研究は、原子の内部構造を理解する数学的モデルとして提案されたことによつて20世紀初頭に大きく進展したと伝えられる。残念なことに、この「魅力的な」仮説は「原子核-電子」モデルによって否定されたが、数学・幾何学が喚起する想像力を示している。やがて結び目は、生物の基本構成分子であるナノスケールのDNAで発見され、その生化学的な役割についての理解も進んでいる。さらに最近、人工的な結び目分子を作成することも可能になり、例えば三つ葉結び目にも右巻きと左巻きがあることがナノスケールでも実証されている³⁾。

本稿では、やわらかいひも状の高分子を組み合わせて構築される多様な多環状高分子の「かたち」の分類および相互変換について、高分子トポロジー化学の視点から解説し、さらに高分子の「かたち」の特性を踏まえた複雑な構造の高分子設計・合成技術・「匠の技」の最近の成果についても紹介する²⁾。

2. 高分子の「かたち」とグラフ表示

高分子の基本的特徴はやわらかく細い「ひも」としての挙動であり、直鎖状高分子は、しばしばランダムコイル（糸まり）の曲線として表示される。非直鎖状（分枝・含環）高分子についても、やわらかいセグメント（線分・辺）の組合せによって一次構造が形成されるが、直鎖状および環状高分子がランダムに折りたたまれた「糸まり」では、セグメントの全長が同一でも平均サイズ（慣性半径）が異なり、また高分子集合体中での一本の高分子鎖のダイナミクスの違いも示されている。このように、高分子の「かたち」の違いはその基本分子特性に反映し、さらに高分子材料設計にも大きな役割を果たすことになる²⁾。

高分子鎖の「かたち」を示す幾何学図形は、頂点（node）と辺（edge）で構成される。この抽象化された概念である「頂点の集合とそれらの結び方



図1 $K_{3,3}$ グラフおよび同形グラフ。

（辺の集合）」が「グラフ」である。グラフ図形を取り扱うのがグラフ理論（graph theory）で、広い応用領域がある⁶⁾。例えば、鉄道や路線バスの路線図では、路線・経路の実際の形状よりも、駅（頂点）がどのように路線（辺）でつながっているかが重要となる。つまり路線図では、駅と駅の「つながり方」が明確になるように、駅間の距離や配置、路線の形状などが抽象化・デフォルメされ表示される。また同様に、電気配線の回路図や電力線のネットワーク図も、現実の配線の状況ではなく、「接点のつながり方」を明確に表示するグラフ図形となる。さらに、WWWにおけるウェブページのリンク関係を示す構造もグラフ図形で表示される。

高分子の「かたち」も、末端または分岐点（頂点）の「つながり方」に着目したグラフ図形（高分子グラフ）によって、頂点間の距離に依存しない幾何学的性質を表示することができる（グラフの同形性）。すなわち、単環、三角形、四角形はいずれも同形となり、グラフ理論で良く知られる3重縮合四環構造の $K_{3,3}$ グラフは、図1に示すように同形にもかかわらず一見異なるグラフ表示ができる。

単環および多環高分子のグラフ図形を系統的に分類すると「Ring Family Tree」（図2）となる⁵⁾。単環から出発して3種の双環構造、すなわち縮合型（θ形）、スピロ型（8の字形）および連結型（手鏡形）が生じ、さらに15種の三環構造へと発展していく。このうち、4種の縮合型構造は、それぞれ α , β , γ , および δ グラフと呼ばれる。さらに、四環構造には、トポロジー幾何学（グラフ理論）で非平面グラフとして知られる $K_{3,3}$ 構造が含まれる。これらユニークな幾何学構造を高分子で組み立て（ナノテクノロジー），その分子特性と幾何学的性質との関係を解明し、高分子材料

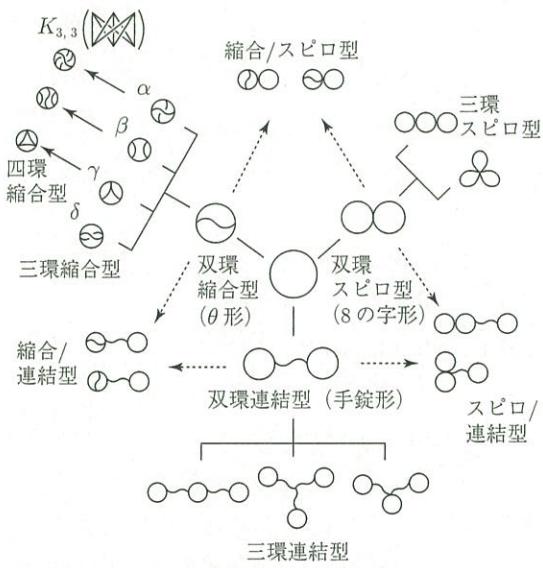


図2 単環および多環構造の系統図 (Ring Family Tree).

の機能設計につなげる研究が進展している²⁾.

3. 高分子トポロジーの体系的分類

有機化学では、化合物の構造（特に炭素骨格構造）を折れ線に簡略化し、分子グラフとして表示する。一般的に用いられるこのモデル化法は、簡潔に分子構造を表現し、特にアルカン類の骨格構造とその異性（構造異性）を考察するために役立つ。もちろんアルカン類では、先に述べたユークリッド幾何学的な制約条件を考慮することになり、折れ線の一つの辺が炭素間結合に対応し、また炭

素の最大価数4に対応して分岐点での枝数も4を超えることはない。

一方、屈曲性高分子の分枝・環状構造を含む1次元的な「かたち（トポロジー）」は、やわらかく細い「ひも」としての特性と、末端または分岐点（頂点）の「つながり方」を考慮した「高分子グラフ」で表示される⁷⁾。ここでは、ひもの全長（重合度または分子量に対応）は不变量となる一方、末端間、末端一分岐点間、分岐点間の距離は可変量とされる。また、分岐点での枝数が4を越えるグラフも可能となる。有機化学で用いられる直鎖・分枝飽和アルカンおよび環状構造を含む飽和アルカンの構造異性体を示す分子グラフを基礎に、これらの拘束条件を取り込んだ高分子グラフを作成すると、分枝・環状構造高分子の「かたち」の系統的な分類ができる（図3）。

まず、直鎖・分枝高分子（AlkaneからA群とした）の高分子グラフは、直鎖・分枝飽和アルカン (C_nH_{2n+2}) の分子骨格を折れ線で表した「分子グラフ」と対応させて作成できる（図3-A）。ここでAの添字として、対応するグラフが発現する C_nH_{2n+2} の最小の n 値を表示し、カッコ内に末端および分岐点の総数を示すと、例えば n 本鎖スターポリマーは、 $A_{n+1}(n, 1)$ と表示される。またこの分類法で、高分子グラフは n に対して系統的・階層的に序列化できることは注目される。したがって、ある n で現れる「かたち」は、 $n < n'$ の n' でも常にみられる。

A		I		II		III		IV	
Polymer Topology	C_nH_{2n+2}	Polymer Topology	C_nH_{2n}	Polymer Topology	C_nH_{2n-2}	Polymer Topology	C_nH_{2n-4}	Polymer Topology	C_6H_6
	$n=3\ 4\ 5\ 6$		$n=3\ 4\ 5$		$n=4\ 5$		$n=4\ 5$		
$A_3(2,0)$	\sim	$I_1(0,0)$	$\triangleright \diamond \square$	$I_1(0,2)$	$\diamond \square \triangleleft$	$III_1(0,4)$	\boxtimes	$IV_6(0,3)$	∇
$A_4(3,1)$	$\nearrow \swarrow \nearrow \searrow$	$I_1(1,1)$	$\triangleright \diamond \curvearrowright$	$I_1(1,1)$	\curvearrowleft	$III_1(0,1)$	\bowtie	$IV_6(0,6)$	\boxtriangle
$A_5(4,1)$	$\nearrow \swarrow \nearrow \searrow$	$I_2(2,1)$	\nwarrow	$I_2(2,1)$	\diamond	$III_1(0,2)$	\boxtimes	$IV_6(0,6)$	\boxtimes
$A_6(4,2)$	$\nearrow \swarrow \nearrow \searrow$	$I_2(2,2)$	\triangle	$I_2(1,2)$	\diamond	$III_1(0,3)$	\diamond	$K_{3,3}$	$\boxtimes \boxtimes$
$A_6(5,1)$	$(*)$			$I_2(1,3)$					

図3 高分子グラフの系統的分類。

さらに、単環状構造を含む高分子（単環から I 群とした）の高分子グラフについても、先の A 群グラフ图形と同様、飽和環状アルカン (C_nH_{2n}) の分子グラフと対応させ、系統的・階層的に分類することができる（図 3-I）。ここで、最も単純な、末端数および分岐点数が最小となるグラフ图形が、高分子化学で基本とされる直鎖（末端数 = 2, 分岐数 = 0）ではなく、環（末端数 = 0, 分岐数 = 0）となることは興味深い。また、多環状および複環状構造を含む高分子（双環は II 群、三環は III 群、四環は IV 群とした）の高分子グラフも A 群、I 群と同様に、多環飽和アルカン (C_nH_{2n-2} 等) の分子グラフと対応させ、系統的・階層的に序列化することができる（図 3-II～IV）。特に IV 群には、プリズマンや $K_{3,3}$ 構造に対応するユニークなトポロジーが含まれることに注目したい。

ここで示した高分子の「かたち」の帰納的分類法は、有機化学の基礎であるアルカンの構造異性体の分子グラフ表示に対応していることからなり易く、直感的に高分子の「かたち」の体系を理解できる有用なものと考えられる。一方この分類法は経験的なものであり、この分類法の背景となるトポロジー法則が明らかになれば、A 群および I～IV 群のトポロジー的な相互関係の理解がさらに進むと期待される。

4. 高分子のトポロジー「異性」

化学の基本コンセプトの一つに、「異性 (isomerism, ギリシャ語の *isos* (equal) と *meros* (part) からの造語)」がある。分子を構成する原子の組成が同一（従って分子量も同一）にもかかわらず性質の異なる一対の化合物が異性体 (isomer) となる。異性体の性質の違いは種々の静的・動的「構造（かたち）」を反映し、多くの異性様式がある。有機化合物の異性体には、化合物を構成する原子または原子団の結合様式 (connectivity) の異なる構造異性体 (constitutional isomer) と、結合様式は同じで結合角、結合回転などのユークリッド幾何学的構造パラメータの異なる立体異性

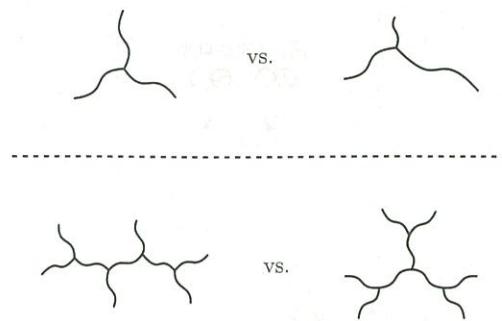


図 4 同形（上）と同形でない（下）高分子トポロジー異性体。

体 (stereoisomer) がある。さらに、この 2 種の異性体には、「分子グラフ」を用いる異性体間の相互変換（異性化）の表現にも明確な違いがある。すなわち、構造異性体では、結合様式の違いから分子グラフの少なくとも適当な 2 カ所の切断と組み替えによる再結合が必要となり、立体異性体では、分子グラフを切断することなく、結合角、結合回転に対応する分子グラフのユークリッド幾何学的パラメータを可変（トポロジー化）とすることで相互変換される²⁾。

屈曲性高分子の異性では、ユークリッド幾何学的な低分子有機化合物にはないユニークな現象が認められる。例えば、3 本鎖の星形高分子には、3 本の枝成分の長さの合計は一致しても、それぞれの枝成分の鎖長が異なる異性体がある（図 4 上）が、この構造異性体は同形の高分子グラフになる (topologically equivalent)。一方、くし形と樹枝形の高分子異性体（図 4 下）では、高分子グラフは同形にならない (topologically distinctive)。そこで、高分子異性体グラフの幾何学的特性を比較すれば、実験およびシミュレーション研究と合わせて、高分子トポロジーの基本特性に及ぼす効果が明確に示されると期待される。

さらに、単環、結び目および絡み目高分子 (catenane) や、3 種の双環状高分子 (θ 形高分子、手錠形高分子、および手錠形の環成分が絡み目となったプレツェル形高分子)（図 5）でも、同様の高分子トポロジー異性が認められる。すなわち、 θ 形高分子と手錠形高分子（または θ 形高分子とプレツェル形高分子）は、「单環」と「絡み目」の関係

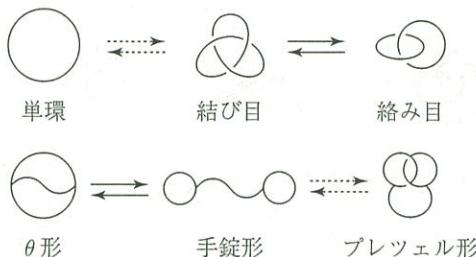


図5 単環および双環による高分子トポロジー異性.

に対応する「トポロジー的に非等価な構造異性体」となり、一方、手錠形高分子とプレツェル形高分子は、興味深いことに「単環」と「結び目」の関係に対応する「トポロジー的に非等価な立体異性体」と分類される。ここで、「単環」と「結び目」および手錠形高分子とプレツェル形高分子は、相互変換に分子グラフの適当な1カ所の切断と組み替えによる再結合が必要となることから、通常の「立体異性体」とは区別される「トポロジー異性体」となる。

この「トポロジー異性体」は、これまで「立体異性体」の一つ (topological stereoisomer) に分類されてきた。これは、「単環」と「結び目」が3次元空間では連続的な変形では相互変換できないものの、先に述べたように4次元以上のトポロジー空間では相互変換可能な等価な「かたち」(closed loop) となることに対応している。さらにトポロジーでは、手錠形グラフとプレツェル形グラフの相互変換が「プレツェル変換」として知られ、ここでは分岐点間距離または分岐点の総数が可変量となる。この変換操作は、現実の高分子の異性化反応と直接的には対応しないが、高分子の「かたち」の幾何学的な関係を示すものとして興味深い。

直鎖状高分子の「折りたたみ」に基づく様々な「かたち」の生成は、DNA やたんぱく質の高次構造形成など生化学的に重要なプロセスだが、高分子のトポロジー異性の視点からも注目される。例えば、直鎖状高分子の末端と内部に4カ所の結合点を導入して折りたたむと、1回折りたたみでは、先の分類のI群に相当する単環および環鎖複合(おたまじやくし)型の高分子異性体が生成し、さらに2回折りたたみでは、先の分類のII群のうち最も基

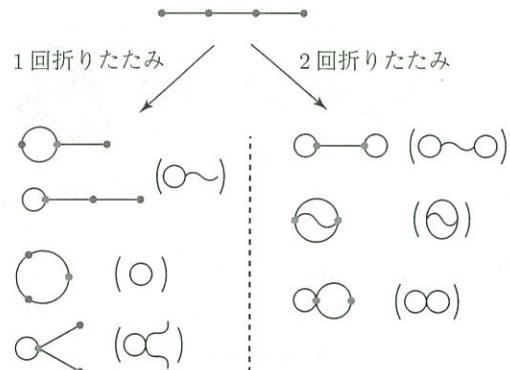


図6 高分子の折りたたみによるトポロジー異性体の生成.

本となる3種の双環トポロジー、すなわち縮合型(θ 形)、スピロ型(8の字形)および連結型(手錠形)のすべてに相当する高分子異性体が生成する(図6)。タンパク質・ポリペプチドでは、直鎖状セグメントの特定位置に配置されたにシステイン残基の橋かけ結合による折りたたみが生じるが、この巧妙な「折りたたみ」プログラムを駆動するタンパク質ジスルフィド異性化酵素(protein disulfide isomerase; PDI)系の動作メカニズムも明らかになってきた。今後、合成高分子の自在な「折りたたみ」を実現する有機化学プロセスが開発され、高分子材料設計の新機軸となることが期待される。

5. 高分子トポロジー化学の新展開

高分子合成化学のめざましい進歩に伴い、多様な非直鎖状、特に分枝状高分子の合成が可能になってきた⁸⁾。ところが対照的に、最近まで単環・多環トポロジー高分子の効率的合成は高分子合成化学の困難な挑戦課題となっていた。一方、単環状、多環状高分子は、末端が存在しないという特異な「かたち」に基づく新奇物性が予測され、高分子材料設計の新しい可能性としての期待も高まっている²⁾。

筆者らは、近年の有機合成化学の成果である「自己組織化・超分子形成」コンセプトに着目し、単環・多環高分子の効率的合成システムの開発を進めてきた⁹⁾。具体的には、疎水性高分子の末端に導入したイオン性官能基(イオン対)による静電

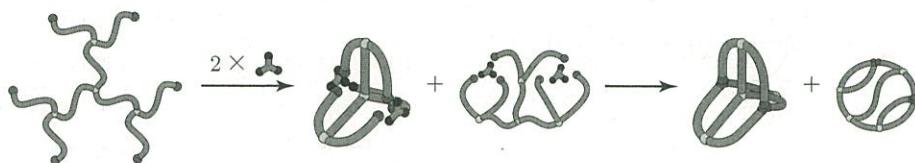


図 7 ESA-CF 法による $K_{3,3}$ グラフ高分子とトポロジー異性体の合成。

相互作用を自己組織化の駆動力として「仮止め」された超分子構造を形成し、さらにこれを共有結合・固定化する (electrostatic self-assembly and covalent fixation : ESA-CF 法) もので、直鎖・分枝状高分子末端に導入した適当な歪みをもつ環状アンモニウムカチオンと求核反応性をもつカルボン酸アニオンとのイオン対に基づく静電相互作用と、その加熱による開環共有結合化反応との組合せとなる。これまでに、単環をはじめ、3種の双環 (8の字形、θ形、および手錠形)、三環 (三つ葉形)などの様々な多環構造 (図 2 参照)、さらに環-鎖セグメントを組み合わせた、おたまじやくし構造 (tadpole 形、および twin-tail tadpole 形) も構築された²⁾。

また、両末端反応性 (2官能性) 直鎖高分子と3官能性アニオン、または3本鎖星形 (3官能性) 高分子と2官能性アニオンとの組合せから、θ形および手錠形高分子の異性体混合物が合成された (図 5 参照)。さらに得られた異性体は、逆相クロマトグラフィーによって分離され、異性体生成比に基づく間接的方法に加え、異性体の平均的糸まりサイズの比較や異性体それぞれのかたちの化学的変換によって同定された。

そして最近、高度に制御された3重縮合四環構造で、高分子合成化学の技術進歩・「匠の技」を競う標的化合物となっていた、 $K_{3,3}$ グラフ高分子の合成が ESA-CF 法によって達成された (図 7)¹⁰⁾。この $K_{3,3}$ グラフ構造 (図 1 参照) は、同形トポロジー構造の環状オリゴペプチド (cyclotide) がユニークな生理活性を示すことが示され、バイオ分野でも注目されている。したがって、ナノスケール $K_{3,3}$ グラフの構築は、高分子合成化学から生化学・トポロジー幾何学まで広くインパクトを与えるものと期待される。

この ESA-CF 法を他の選択的・高効率な化学反応プロセスと組み合わせ、さらに多様な多環高分子の合成が進められている²⁾。そして直鎖状・分枝状高分子、および ESA-CF 法で合成できる環状・多環状高分子に、適切に選択した反応性基を導入して効率的縮合反応 (クリップ反応) に用い、単環および双環状高分子、さらに2重縮合三環高分子 (図 2 に示すとおり 4種類存在する) の一つである、8の字を折りたたんだ δ -グラフ高分子が合成された。また、「かたち」の対称性から、ESA-CF 法での一段階合成が難しいスピロ型および連結型 (手錠・パドル形) 多環高分子 (図 2 参照) も、直鎖状・分枝状高分子、および ESA-CF 法で合成できる環状・多環状高分子に、それぞれ相補的な反応性基を導入して高効率結合反応 (クリック反応) すると合成できる。さらに、2重縮合三環構造の γ -グラフ高分子 (図 2 参照) の合成も、ESA-CF 法およびクリック反応とクリップ反応を組み合わせた高分子の「折りたたみ」により達成された。

6. おわりに

本稿で紹介した「高分子トポロジー化学」は、現代数学・幾何学に接点を持つ材料科学の基礎研究として、今後幅広い方面での学際的研究の契機となることが期待される (本年度から、科学研究費・特設分野研究 (連携探索型数理科学) による共同研究 (研究代表者: 下川航也, 結び目やグラフのトポロジーを応用した新高分子理論に基づく特性・機能創出; 課題番号 26310206) が開始された)。とりわけ高分子材料科学・工学へのインパクトとして、高分子の「かたち」ライブラリーの構築によって高分子材料設計の基礎となる種々の分析・計測・シミュレーションに不可欠な「標準試

料」の提供が実現する。これにより、直鎖・分枝状高分子とは基本的に異なる環状および複環状構造を含む「かたち」からはじめる高分子設計の自由度を大きく拡大できよう。

さらに、高分子のフレキシブル骨格を剛直化することによって多環状高分子ナノオブジェクトが構築できる。これは、ボトムアッププロセスとトップダウンプロセスとを統合した次世代ナノシステムの技術基盤となると期待される。

しかしながら同時に、以下のトポロジー幾何学のパイオニアの言葉こそ、これからも数学や他の分野の基礎研究の駆動力として若いみなさんの心に響き続けることを願って已まない。

「科学者は実益あるがゆえに自然を研究するのではない。自然に愉悦を感じればこそこれを研究し、また自然が美しければこそこれに愉悦を感じるのである。自然が美しくなかったならば、自然は勞して知るだけの価値がないであろう。また、人生も生きるだけの甲斐もないであろう。」(アンリ・ポアンカレ、『科学と方法』岩波文庫)

参考文献

- 1) 井上祥平, 『はじめての高分子化学』, 化学同人 (2006).
- 2) Y. Tezuka, Ed., *Topological Polymer Chemistry: Progress of cyclic polymers in syntheses, properties and functions*, World Scientific, Singapore (2013).
- 3) E. Flapan, *When Topology Meets Chemistry: A Topological Look at Molecular Chirality*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2000).
- 4) 手塚育志他, 『トポロジーデザイニングー新しい幾何学からはじめる物質・材料設計』, NTS (2009).
- 5) 手塚育志, 表面科学 Vol.34, No.1; 特集「現代幾何学と物質科学との新融合領域」, pp.27–32 (2013).
- 6) 落合豊行, 『グラフ理論入門』, 日本評論社 (2004).
- 7) Y. Tezuka, H. Oike, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11570 (2001).
- 8) N. Hadjichristidis, A. Hirao, Y. Tezuka, F. Du Prez, Eds., *Complex Macromolecular Architectures, synthesis, characterization and self-assembly*, Wiley, Singapore, p.3 (2011).
- 9) H. Oike, H. Imaizumi, T. Mouri, Y. Yoshioka, A. Uchibori, Y. Tezuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9592 (2000).
- 10) T. Suzuki, T. Yamamoto, Y. Tezuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 10148 (2014).

(てづか・やすゆき, 東京工業大学大学院理工学研究科)

好評発売中!!

SGCライブラリ-107 パーコレーション理論講義

基礎から SLE 理論の入口まで

樋口保成著/144 頁・B5 判・本体 2194 円

統計物理の相転移モデルや数学におけるランダム性の極限定理として知られる“パーコレーション”の基礎と応用を現代的な立場から紹介。応用としては、フィールズ賞で注目されたスマルノフによる横断確率の等角不変性や SLE 理論の入口までを解説している。その他、イジング模型にも応用できる臨界点近傍のパーコレーションや無限グラフ上のパーコレーションも取り上げている。

主要目次 パーコレーション：基礎編 応用編

表示価格は税抜きです

[サイエンス社]