

立体異性体の特徴付けるためのステレオイソグラム相関図

○ 藤田 眞作

湘南情報数理工学研究所 (〒258-0019 神奈川県足柄上郡大井町金子 479-7)

[はじめに] 1個または2個の *RS*-ステレオ中心をもつ立体異性体は、四つ組 (エナンチオマー, *RS*-ジアステレオマー, エナンチオマー) として関係付けた上で, ステレオイソグラムによって特徴付けることができる [1]. すでに演者は, ステレオイソグラムによって, (プロ) キラリティーと (プロ) ステレオジェニシティを厳密に区別することができることを明らかにしている [2]. 今回は, 多数の *RS*-ステレオ中心をもつ立体異性体の場合に拡張することが目的である. それぞれの *RS*-ステレオ中心でステレオイソグラムを描いて相関図を作成する. 作成した複数のステレオイソグラム相関図によって, 従来の有機立体化学における「エナンチオマー・ジアステレオマー二分法」が単純化しすぎた理論体系であることを示す.

[従来のエナンチオマー・ジアステレオマー二分法] メソ体や擬不斉による縮重がない 2,3,4,5-tetrahydroxyhexanedioic acid monomethyl esters の立体異性体を, 8個のエナンチオマー対として図1に示す. エナンチオマー対は, 立体異性体にどのような意味づけをしようとも不変である.

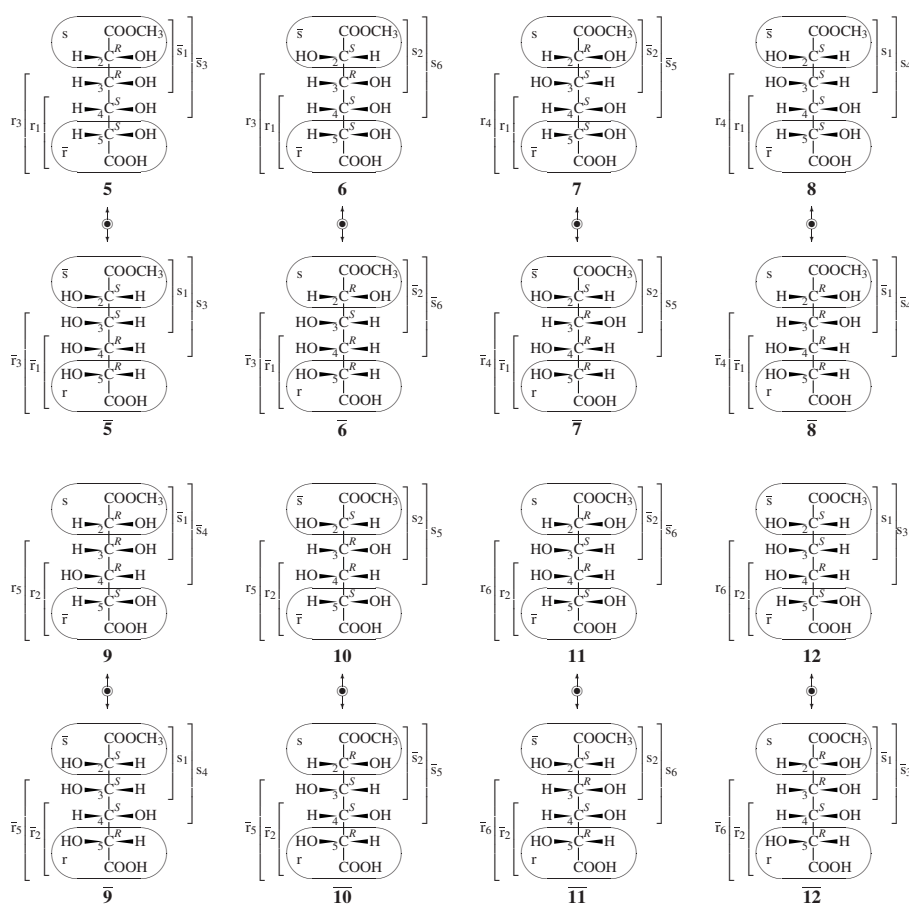


図1: *RS*-ステレオ中心4個 (2,3,4,5-tetrahydroxyhexanedioic acid monomethyl esters) の場合の立体異性体. 8個のエナンチオマー対を示し, 相関図を描くためのプロリガンドを *r*, \bar{r} などで表示.

従来の有機化学では, 「ジアステレオマーは, エナンチオマー以外の立体異性体である」と定義されている. たとえば, **5** について考えると, $\bar{5}$ をエナンチオマーと認識する以外は, そのほかの立体異性体 (**6**, $\bar{6}$; **7**, $\bar{7}$; ..., **12**, $\bar{12}$) のそれぞれを, すべて **5** のジアステレオマーと認識してしまう. 従来の「エナンチオマー・ジアステレオマー二分法」が単純化しすぎた理論体系であることは, **5/6** のジアステレオメリックな関係が **5/7** のジアステレオメリックな関係などとは異なることから明らかである.

[ステレオイソグラム相関図] RS -ステレオ中心 4 個の場合について、ステレオイソグラム相関図をどのように作成するかを、図 2 に例示する。 RS -ステレオ中心 C_2 について考えると、 $5/5$; $6/6$ が四つ組を形成し、一個のステレオイソグラムを与える (図 2(B)#1)。同様に、図 2(B) に示すステレオイソグラム #2, #3, #4 が生成する。このように作成した図を、ステレオイソグラム相関図と名付ける。

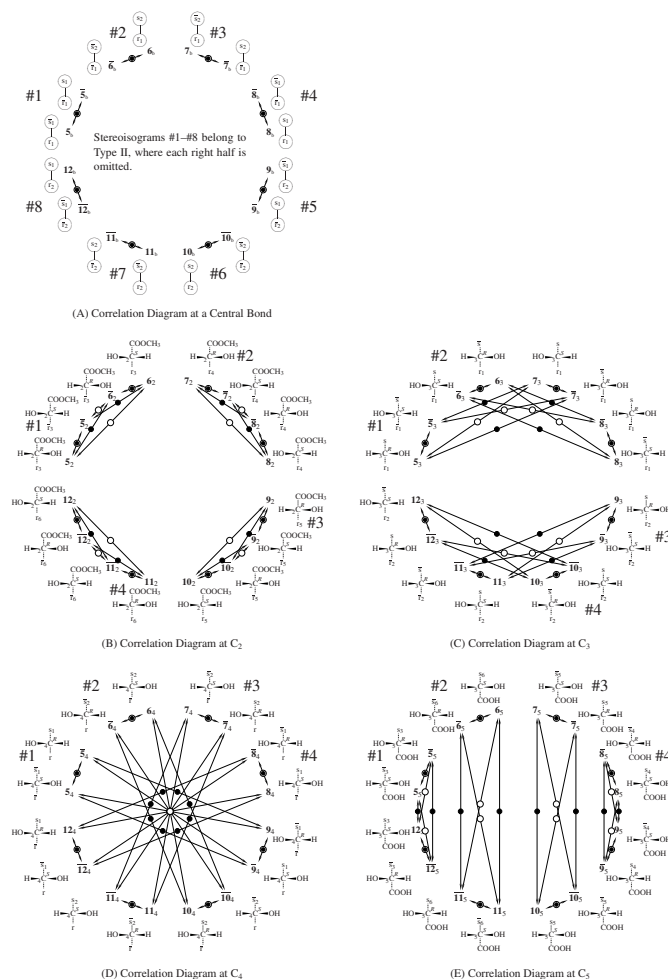


図 2: RS -ステレオ中心 4 個の場合のステレオイソグラム相関図。

同様に、 RS -ステレオ中心 C_3 については図 2(C), C_4 については図 2(D), C_5 については図 2(E) が、対応するステレオイソグラム相関図としてえられる。そのほかに、分子全体の対称性をあらわすためのステレオイソグラム相関図を C_3 — C_4 結合に着目して描く (図 2(A))。

このようにステレオイソグラム相関図を定式化すると、たとえば、**5** について考えると、図 2(B) のステレオイソグラム #1 ($5/5$; $6/6$)、図 2(C) のステレオイソグラム #1 ($5/5$; $7/7$)、図 2(D) のステレオイソグラム #1 ($5/5$; $9/9$)、図 2(E) のステレオイソグラム #1 ($5/5$; $12/12$) のそれぞれにあらわれる RS -ジアステレオメリックおよびホランチメリックな関係の組み合わせとして、従来のジアステレオマーを理解することができる。従来のジアステレオマーにあらわれる $5/5$; $8/8$ の関係などが、ステレオイソグラム相関図の中にあられないことも、従来のジアステレオマー概念では捕捉できない階層性を示唆している。

[文献]

- [1] Fujita, S. (2004) *J. Org. Chem.*, **69**, 3158–3165; Fujita, S. (2004) *J. Math. Chem.*, **35**, 265–287.
- [2] Fujita, S. (2004) *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.*, **52**, 3–18; Fujita, S. (2004) *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **44**, 1719–1726; Fujita, S. (2004) *Tetrahedron*, **60**, 11629–11638; Fujita, S. (2005) *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.*, **53**, 147–159; **54**, 39–52; Fujita, S. (2005) *Memoirs of the Faculty of Engineering and Design, Kyoto Inst. Technol.*, **53**, 19–38; Fujita, S. (2006) *Tetrahedron*, **62**, 691–705; Fujita, S. (2009) *Tetrahedron*, **65**, 1581–1592.