

八面体錯体のステレオイソグラム

○ 藤田 眞作

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

[はじめに] 筆者は、ステレオイソグラム概念を提案し、有機立体化学を再構築するために有効なことを確かめている [1-3] . とくに、ステレオイソグラムとして、5 種類 (I~V 型) だけが存在することを一般的に証明し [4] , 各種の有機化合物 (鎖状, 環状, 多環状有機化合物) [5] や平面状四配位化合物 [6] に適用して、その有効性を確認している . 今回は、八面体錯体のステレオイソグラムについて報告し、無機立体化学への拡張を図る .

[ステレオイソグラムの作成] 対称性を考慮した八面体錯体の数え上げは、USCI 法 [7] を適用してすでに報告している [8] . この数え上げの結果を参照して、ステレオイソグラムを作成した . 図 1 の 1 に示すように参照番号を振ったのち、3 種類の *RS* 立体異性体 (すなわち、エナンチオマー $\bar{1}$, *RS* ジアステレオマー 2, ホランチマー $\bar{2}$) を発生させる . これらを仮に、両側矢印で結んで III 型のステレオイソグラム (図 1 左) を描き、参照ステレオイソグラム (reference stereoisogram) と名づける .

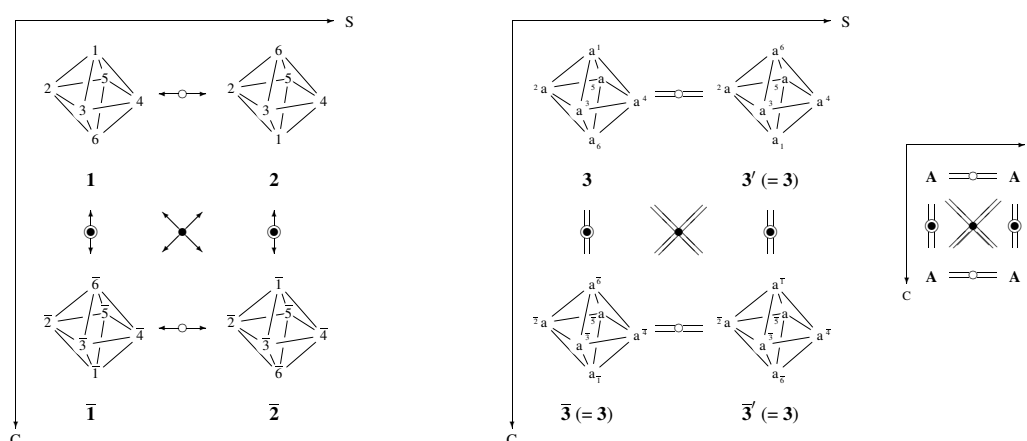


図 1: Reference stereoisogram for characterizing an octahedral skeleton (left), a stereoisogram of a promolecule $[Ma_6]$ having the full symmetry of O_h (center), and the corresponding generalized stereoisogram of Type VI (right).

参照ステレオイソグラムの番号を振った頂点に置換基を置く関数を考える . たとえば、自明な場合として、 $[Ma_6]$ であらわされる錯体では、関数として、

$$f_1: f_1(1) = f_1(2) = f_1(3) = f_1(4) = f_1(5) = f_1(6) = a \quad (1)$$

とおくと、IV 型のステレオイソグラム (図 1 中央) が生ずる . ただし、中心原子 M と結合を省略し、頂点を結んで正八面体を図形として示している . 生じた *RS* 立体異性体は縮退するので、この IV 型ステレオイソグラムは 1 個の錯体 3 をあらわすことになる . 図 1 右は、IV 型ステレオイソグラムを一般化して描いたものである .

[C/A 記述子への応用] 八面体錯体 (OC-6-43)- $[Ma_3bcd]$ のステレオイソグラムは、次に示す関数を参照ステレオイソグラムに適用することによってえられる .

$$f_2: f_2(1) = a, f_2(2) = a, f_2(3) = a, f_2(4) = c, f_2(5) = d, f_2(6) = b \quad (2)$$

ただし、文字 a, b, c, および d は、切り離れたときにアキラルなプロリガンドである . えられたステレオイソグラムは、図 2 左に示すように、I 型である . 一般化した I 型ステレオイソグラムを図 2 右に示す . プロ分子 4 と $\bar{4}$ (= 5) はエナンチオメリック (C 軸に沿った垂直の両側矢印で示す) であり、同時に *RS*-ジアステレオメリック (S 軸に沿った水平の両側矢印で示す) である . また、対角方向の等号は、アスクレラル

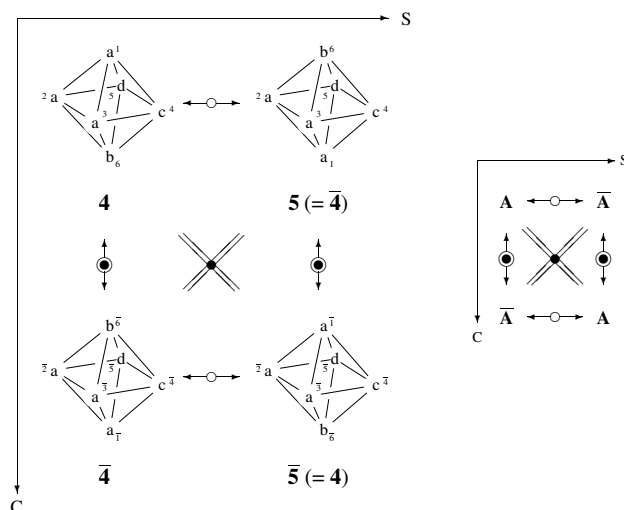


図 2: Stereoisogram of Type I for $(OC-6-43)-[Ma_3bcd]$ (left) and the corresponding simplified stereoisogram of Type I (right), where $a, b, c,$ and d are all achiral proligands in isolation. The CIP priority is presumed to be $a > b > c > d$.

(ascleral)であることを示している．一般に I 型ステレオイソグラムは，キラル (chiral), RS ステレオジェニック (RS -stereogenic), かつアスクレラル (ascleral) であり，ステレオインデックス指標 $[-,-,a]$ であらわされる．

IUPAC2005 勧告 (いわゆるレッドブック) [9] の IR-9.3.3.4 によれば， 4 および $\bar{4}$ の配置指標 (configuration index) は， $OC-6-43$ であらわされる．ただし，CIP 優先順位を $a > b > c > d$ であると仮定した．この指標は， 4 および $\bar{4}(=5)$ を RS ジアステレオマー^{ついで}であるとみなして帰属したものである．エナンチオマー対 (一般的にはこのように誤解されている) とみなしているのではないことに注意．

IUPAC2005 勧告 [9] の IR-9.3.4.8 によって，絶対配置を示す C/A 記述子 (C/A -descriptors) は次のように帰属される．

$$\left. \begin{array}{l} 4 \quad \text{に対して: } OC-6-43-C \\ 5(=\bar{4}) \quad \text{に対して: } OC-6-43-A \end{array} \right\} \quad (3)$$

この帰属も， 4 と $\bar{4}(=5)$ とを RS ジアステレオマーであるとみなして，その RS ジアステレオマー^{ついで}に対しておこなっている．つまり， C/A 記述子の帰属は，ステレオイソグラムの S 軸に関しておこなっていることになる．これをエナンチオマー対 (ステレオイソグラムの C 軸) に対して適用するには，キラリティー忠実性 (chirality faithfulness) によって読み替える必要がある [10] ．

一般には， C/A 記述子は，エナンチオマー^{ついで}対 (ステレオイソグラムの C 軸) に直接に帰属されていると誤解されている．この誤解は，レッドブック [10] のなかで， C/A 記述子をキラリティー記号 (chirality symbol) と称していることから，広範囲にひろがっていることがうかがえる．本発表では，この誤解が立体化学を整合的に理解するための障壁になっていることを，ステレオイソグラムの S 軸と C 軸を対比することによりあきらかにする．これにより，ステレオイソグラムが有機，無機の立体化学に共通して有効であることを示す．

[参考文献]

- [1] S. Fujita, *J. Org. Chem.*, **69**, 3158–3165 (2004). [2] S. Fujita, *J. Math. Chem.*, **35**, 265–287 (2004). [3] S. Fujita, *Tetrahedron*, **60**, 11629–11638 (2004). [4] S. Fujita, *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.*, **54**, 39–52 (2005). [5] S. Fujita, *J. Math. Chem.*, **49**, 95–162 (2011). [6] S. Fujita, *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.*, **53**, 147–159 (2005). [7] S. Fujita, “Symmetry and Combinatorial Enumeration in Chemistry”, Springer-Verlag (1991). [8] S. Fujita, *Polyhedron*, **12**, 95–110 (1993). [9] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, “Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations 2005”, The Royal Society of Chemistry (2005). 日本化学会化合物命名法委員会訳著，「無機化学命名法—IUPAC 2005 年勧告—」東京化学同人 (2010)．いわゆるレッドブック．[10] S. Fujita, *J. Comput. Aided Chem.*, **10**, 16–29 (2009).