

1. はじめに

有機化合物の立体化学では、分子内の幾何学的な関係をあらわす *enantiotopic*, *diastereotopic* などの術語、化合物内部の位置の属性をあらわす *chirotopic/achirotopic* などの術語を使い分けなければならない。筆者は、この難点を回避するために、*homospheric*, *enantiospheric*, *hemispheric* なる術語を提案している [1-3]。

現行の立体化学で分子間の関係をあらわすには、*enantiomeric*, *diastereomeric* などの術語があり、また、化合物自体の属性として、*chiral/achiral* などの術語も用意されている。一方、立体化学命名法、とくに *Cahn-Ingold-Prelog* による *RS*-命名法においては、*stereogenic/non-stereogenic* などの術語が使われている。これらの術語を区別して正確に使用するのはむずかしい。とくに、キラリティ (*chirality*) とステレオジェネシティ (*stereogenicity*) の違いについては、別個の概念であるという指摘はあるものの、明確な議論はなされていないのが実情である。

この発表では、*RS* 立体異性群 (*RS-stereoisomeric group*) を新たに定義することにより、その部分群の型に従って、キラリティ (*chirality*)、*RS* ステレオジェネシティ (*RS-stereogenicity*)、およびスクレラリティ (*sclerality*) が区別できることをあきらかにする。*RS* ステレオジェネシティはステレオジェネシティよりも明確な定義をもつものとして導入したものである。また、スクレラリティは、化合物の骨格の変換挙動をあらわすために導入したものである。また、化合物間の関係については、*enantiomeric*, *RS-diastereomeric*, *holantimeric* なる術語を使用する。後二者については、すでに定性的な定義を与えているが [4]、*RS* 立体異性群の導入によりさらに詳しい議論ができることをあきらかにする。

2. ジアステレオマーは同値類ではないことが誤解のもと

立体異性体は、通常エナンチオマーとジアステレオマーに二分される。この二分法は大抵の場合

有効であるが、ジアステレオマーは、エナンチオマーでないこと (*non-enantiomeric*) であり、群論の立場からいうと、直接の定義はなされていないという欠点がある。すなわち、群論でいう同値類として定義されているのは、エナンチオマーと立体異性体 (*stereoisomers*) であって、ジアステレオマーは同値類として定義されていない。つまり、なんらかの操作 (対称操作や置換操作などの相互に変換することによる同値操作) で、二つがジアステレオマー (として同値) であることを直接に規定することはできない。冷静にその規定する過程を解析してみるとわかるように、同値であると規定しているのは立体異性体であり、別の同値類としてのエナンチオマーを決定し、差し引くことによって、残りがジアステレオマーという判断をしているわけである。このことは、キラリティとステレオジェネシティとの違いを論ずる上では本質的な事柄ではあるが、正面切って論じたものは、筆者の知るかぎり、これまでにないようである。

3. *RS* 立体異性群

筆者の試みは、一口でいうと、ジアステレオマーを同値類として定義しようというものである。従来からの使用されているジアステレオマーとの混同をさけるために、これを *RS* ジアステレオマー (*RS-diastereomer*) と名付ける。

ここでは、一般的に点群を取り扱うことをせず、 D_{2d} 点群に属するアレンを例にとって論ずることにする。アレンの四つの水素原子は、剰余類表現 $D_{2d}/(C_s)$ で記述される。これを置換群とみなせば、次のようにあらわされる。

$$D_{2d}/(C_s) = \{(1)(2)(3)(4), (1\ 4)(2\ 3), (1\ 2)(3\ 4), (1\ 3)(2\ 4), \\ \underline{(1)(2\ 3)(4)}, \underline{(1\ 4)(2)(3)}, \underline{(1234)}, \underline{(1342)}\}$$

ただし、斜体で下線をつけたには、リガンドのキラリティを反転させることをあらわす。このリガンドのキラリティの反転をおこなわない置換の群を S^4_9 であらわすことにする。

$$S^{[4]}_9 \\ = \{(1)(2)(3)(4), (1\ 4)(2\ 3), (1\ 2)(3\ 4), (1\ 3)(2\ 4), \\ (1)(2\ 3)(4), (1\ 4)(2)(3), (1234), (1342)\}$$

一方、アレン骨格はそのままにして、リガンドのキラリティのみを変える変換の群を D_{2i} とあらわすことにする。

$$D_{2i} \\ = \{(1)(2)(3)(4), (1\ 4)(2\ 3), (1\ 2)(3\ 4), (1\ 3)(2\ 4), \\ \underline{(1)(2)(3)(4)}, \underline{(1\ 4)(2\ 3)}, \underline{(1\ 2)(3\ 4)}, \underline{(1\ 3)(2\ 4)}\}$$

この三つの群には、群 D_2 が正規部分群として含まれる。

$$D_2 = \{(1)(2)(3)(4), (1\ 4)(2\ 3), (1\ 2)(3\ 4), (1\ 3)(2\ 4)\}$$

ここで、 $D_{2d}(C_s)$, $S^{[4]}_9$, D_{2i} を包括する群を考えよう。これは、 $S^{[4]}_9 \times \{I, \sigma\}$ を考えることと同等である。この群は、RS 命名法と右左(RS)の概念に関するものであるから、これ以降 RS 立体異性群 (RS-stereoisomeric group) と呼ぶことにする。このようにすると、 $D_{2d}(C_s)$, $S^{[4]}_9$, D_{2i} いのいずれも RS 立体異性体群の正規部分群となる。

$D_{2d}(C_s)$ は、点群に相当する部分群であり、キラリティに関係することは明らかである。もしも、あるアレン誘導体が $D_{2d}(C_s)$ の各操作によって、ホモマーに変換されるならば、アレン誘導体はアキラルである。そうでない場合、すなわち、 D_2 でのみホモマーに変換され、残りの操作で別の化合物になる場合はキラルであり、エナンチオマーの対が生成する。

$S^{[4]}_9$ は、リガンドの置換に関する群であり、RS ステレオジェニシティを規定するものと考えられる。もしも、あるアレン誘導体が、 $S^{[4]}_9$ の各操作によって、ホモマーに変換されるならば、このアレン誘導体は、RS アステレオジェニックである。そうでない場合、すなわち、 D_2 でのみホモマーに変換され、残りの操作で別の化合物になる場合は、RS ステレオジェニックであり、RS ジアステレオマーの対が生成する。

さらに、 D_{2i} は、スクレラリティに関する群である。もしも、あるアレン誘導体が D_{2i} の各操作によって、ホモマーに変換されるならば、このアレン誘導体は、アスクレラルである。そうでない場合、すなわち、 D_2 でのみホモマーに変換され、残りの操作で別の化合物になる場合は、スクレラルであり、ホランティマーの対が生成する。

RS 立体異性群 $S^{[4]}_9 \times \{I, \sigma\}$ およびその正規部分群 $D_{2d}(C_s)$, $S^{[4]}_9$, D_{2i} を考えると、それぞれにキラル/アキラル、RS ステレオジェニック/RS アステレオジェニック、スクレラル/アスクレラルの対が生ずる。これら三つの範疇を組み合わせると、

次に示す五つの場合が考えられる。組み合わせとしては、八種類考えられるが、アキラルかつ RS アステレオジェニックの場合は、必ずアスクレラルになることなど三つの場合が除かれるためである。もちろん、群論をもちいることによって、Type I から Type V の五つしかないことが厳密に証明できる。

Type I	キラル	RS ステレオジェニック	アスクレラル
Type II	キラル	RS アステレオジェニック	スクレラル
Type III	キラル	RS ステレオジェニック	スクレラル
Type IV	アキラル	RS アステレオジェニック	アスクレラル
Type V	アキラル	RS ステレオジェニック	スクレラル

この表は、ホランティマーの概念から導いたステレオイソグラム (stereoisogram) が五つしかないこと [4] と対応している。この表から、RS ステレオジェニックとなるのは、Type I, Type III, Type V の三つの場合である。この三つの場合に、四面体やアレン誘導体の立体配置は、RS 命名法により R または S の記述子に帰属させることができる。

Type II のようにキラルで RS アステレオジェニックの場合と、Type V のようにアキラルで RS ステレオジェニックの場合が、厳密に区別できるのは、今回の方法のメリットである。また、Type I と Type III では、アスクレラルとスクレラルの違いで分類されているが、従来の方法では見逃されていたものである。

従来の立体化学におけるステレオジェニック/アステレオジェニック (non-stereogenic というのが慣例) の対と今回の RS ステレオジェニック/RS アステレオジェニックの対との関係は、なお検討が必要である。ただし、群論の同値類に基づいているという点で、今回の方法が厳密性において優れていることはあきらかである。

4. 文献

- [1] Fujita, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3390-3397.
- [2] Fujita, S. *Symmetry and Combinatorial Enumeration in Chemistry*; Springer Verlag: Berlin Heidelberg, 1991.
- [3] Fujita, S. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6055-6063.
- [4] Fujita, S. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3158-3165.