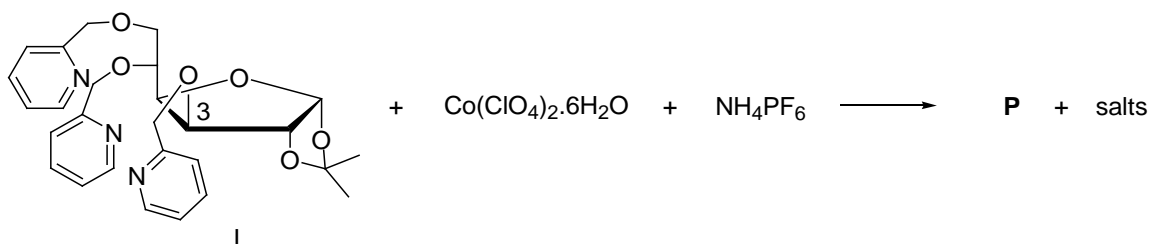


## 問題 21 コバルト配糖錯体の触媒作用と立体選択的合成

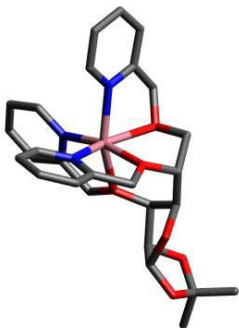
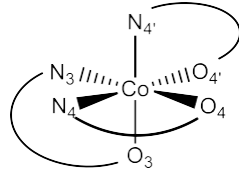
キラルな配位子を持った配位化合物の立体選択的合成は発展を続けている分野である。これは主に、不斉触媒や創薬の分野での応用が期待されるためである。その合成戦略の1つに、糖の特定の位置にルイス塩基を導入することで糖鎖骨格の多様性を利用するというものがある(F. Cisnetti *et al.*, *Dalton Trans.*, 2007 and F. Bellot *et al.*, *Chem. Commun.*, 2005)

### コバルト錯体の立体選択的合成

糖質配位子 **L** とその C3 エピマーである **L'** をまず合成した。その後、対応するコバルト錯体 **P** と **P'** を調製した。



以下に、錯体 **P** と **P'** についての物理的・化学的研究に関する結果を示す。

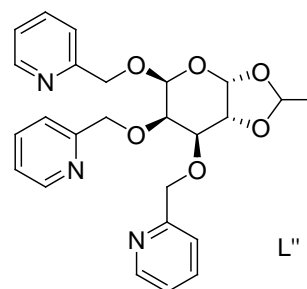
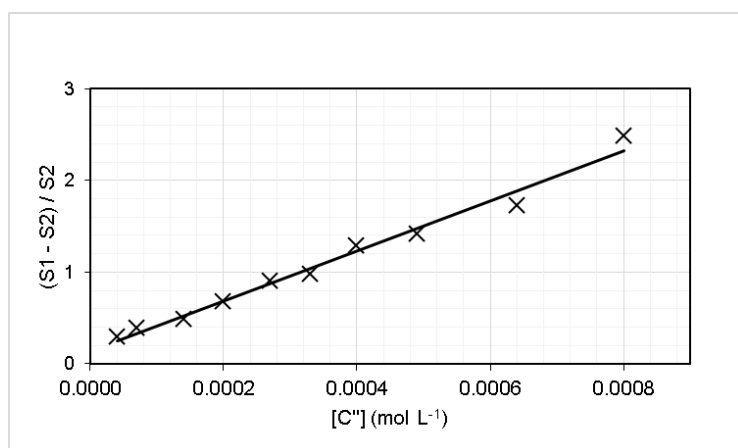
|  |   |
|--|---|
| <p><b>P</b> の中性塩の元素分析<br/>C: 38.50%; H: 3.71%; N: 4.99%;<br/>Co: 7.00 %; P: 7.35 %.</p>  | <p><b>P</b> の結晶構造 (X 線回折)<br/>対イオンは示していない</p>  <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-top: 10px;"> <p style="text-align: center;">配位圏の模式図</p>  </div> |
| <p><b>P</b> の可視光スペクトル<br/><math>\lambda_{\max} = 515 \text{ nm}</math> (<math>\epsilon = 50 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}</math>)<br/>濃度 <math>10^{-2} \text{ mol L}^{-1}</math> のエタノール/アセトン<br/>=1:1 溶液を測定</p> |   |
| <p><b>P</b> のスピン状態<br/><math>S = 3/2</math></p>  |   |

- 糖質配位子 **L** の C3 エピマーである **L'** の構造を、くさび型表記法で描け。
- P** の中性塩の元素分析結果を用いて、**P** 中のコバルトの酸化数を答えよ。またその **P** 中のコバルトと同じ酸化数を持つ遊離コバルトイオンの電子配置を推定せよ(訳者注:例として中心が鉄の 3 価であれば  $\text{Fe}^{3+}$  の電子配置  $(1s)^2(2s)^2 \dots$  を書くということかと思われる。)
- P** の可視光スペクトルに観測される遷移の名前を答えよ。
- 観測されたスピン状態に基づき **P** の d 軌道ダイアグラムを描き、電子を埋めよ。また、**L** の配位子場が強い配位子場か弱い配位子場かを答えよ。

5. **P'**の第一配位圏の様子を上の中の様式図のように描け。

### SOD 様活性

糖質配位子 **L''** から合成されたコバルト錯体 **C''** のスーパーオキシドディスムターゼ (superoxide dismutase, SOD) (訳者注: 活性酸素分解酵素, dismutation = 不均化) 模倣物としての活性を計測した。というのも、活性酸素分解作用は、酸化ストレスから体を守るという薬学的な利点を持つためである。スーパーオキシドとの反応におけるコバルト錯体 **C''** とフェリシクロム-C の速度論的競合反応を利用して改良 McCord-Fridovich 分析法を行った。S1 は、錯体を加えないで行った時の、フェリシクロム-C 中の 3 価の鉄の還元反応の速度論的プロットの傾きを表し、S2 は SOD 模倣物と推定されるもの (訳者注: ここでは **C''** のこと) を加えて行った時の、速度論的プロットの勾配である (訳者注: ここでいう「速度論的プロット」とは、フェリシクロム-C の還元体(フェロシクロム-C)の 550 nm における吸光度を時間に対してプロットしたものである)。



6. スーパーオキシドラジカルイオン  $\text{O}_2^{\cdot-}$  のルイス構造式を描け。

7. スーパーオキシドラジカルイオンの不均化反応の酸化還元反応式を書け。この反応では酸素と過酸化水素が生成する (訳者注: 酸性条件を仮定せよ)。

8. **C''** の半数阻害濃度  $IC_{50}$  を決定せよ。 $IC_{50}$  は阻害剤 (訳者注: この問題では **C''**) を加えないときと比べて、半分の活性になるときの阻害剤の濃度のことである。