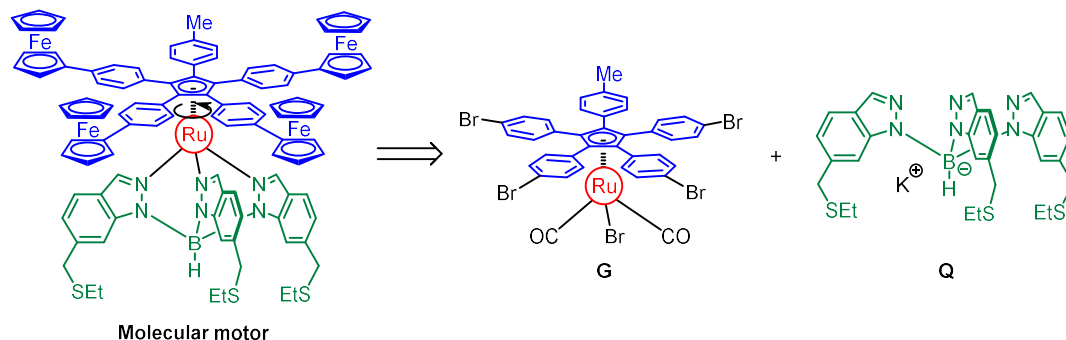


問題 23 分子モーターの合成と研究

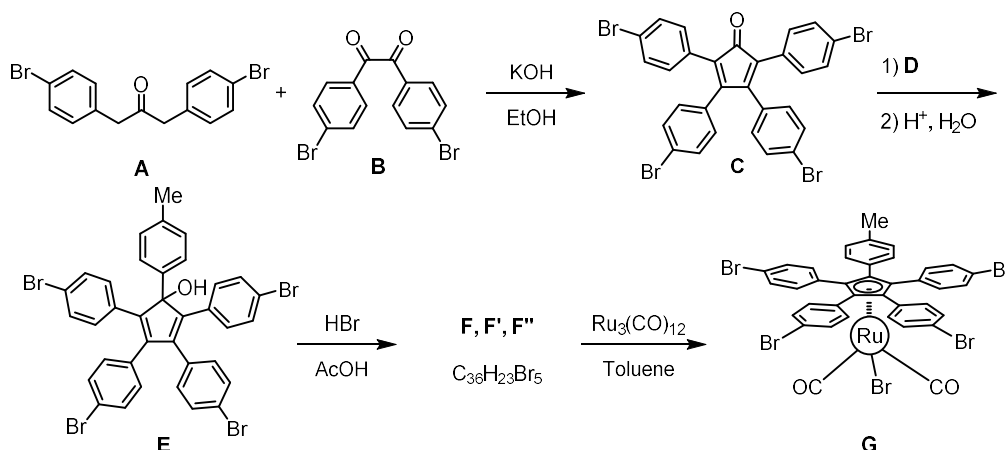
2016年のノーベル化学賞は「分子機械の設計と合成」に対して J. P. Sauvage, J. F. Stoddart, B. L. Feringaga の三人に授与された。この分野の研究の 1 つとして、新しい形の分子モーターの合成が 2008年に報告された (G. Vives *et al.*, *Tetrahedron*, 2008)。この分子モーターは、電子の流れを狙った一方向の回転運動に変換することができる。



(Molecular motor: 分子モーター)

この分子モーターの構造はシクロペンタジエニル配位子 (ローターと呼ばれる回転部分、青色) とチオエーテル基で修飾されたトリス(インダゾリル)ポレート配位子 (ステーターと呼ばれる固定部分、緑色) を有するルテニウム(II)錯体である。チオエーテル基は分子モーターと金表面を強く結びつけるアンカーの役割を果たしている (訳注: 分子モーターの運動は分子モーターを金などの基板上に吸着させ、走査型トンネル顕微鏡などで直接観察される。)。この問題では、分子モーターの合成における鍵中間体であるルテニウム錯体 **G** の合成を最初に取り上げる。その後、トリス(インダゾリル)ポレート配位子 **Q** の合成手順を詳しく明らかにし、最後に分子モーター全体の酸化還元特性について述べる。

ルテニウム錯体中間体 **G** の合成



(訳注 Toluene:トルエン)

1. KOHが化合物 **A** に作用することで最初に生成する反応中間体の構造を描け。
2. この形式の反応では、KOHの使用量を触媒量にするにはできるだろうか。
3. **C** をアルコール **E** に変換できるような試薬 **D** の構造を描け。

三段階目 ($E \rightarrow F + F' + F''$) では、化合物 **E** を氷酢酸中で HBr により処理することで 3 種類の位置異性体 (とその光学異性体) **F**, **F'**, **F''** (分子式: $\text{C}_{36}\text{H}_{23}\text{Br}_5$) の混合物が得られる。

4. $E \rightarrow F + F' + F''$ の段階における反応機構の分類として適切なものを以下から選べ。

- 芳香族求電子置換反応
- 芳香族求核置換反応
- 一分子求核置換反応 $\text{S}_{\text{N}}1$
- 二分子求核置換反応 $\text{S}_{\text{N}}2$

5. これら 3 種類の位置異性体が生成するときの、反応中間体の構造を描け。

6. 3 種類の異性体 **F**, **F'**, **F''** の構造を描け。

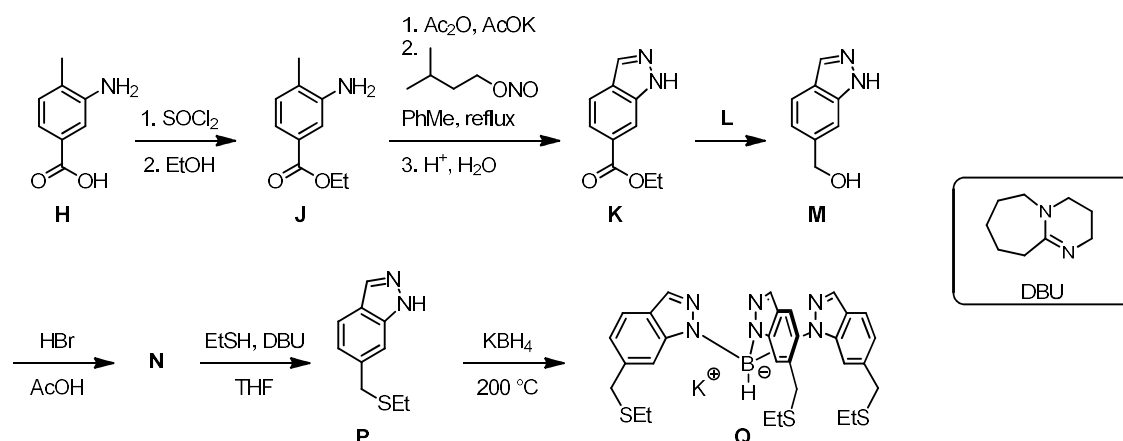
四段階目 ($F + F' + F'' \rightarrow G$) では、3 種類の位置異性体がルテニウムクラスター $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ と反応して、分子モーター合成の鍵中間体であるルテニウム(II)錯体 **G** となる。この反応では気体の発生が観察される。

7. 金属クラスターとは三原子以上の金属原子が金属-金属結合を介して結ばれている構造のことである。クラスター $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 中のルテニウム原子の酸化数を答えよ。

8. **G** に対応する遊離イオンにおけるルテニウムの電子配置を書け (訳注: **G** 中のルテニウム原子の酸化数に対応するルテニウムの遊離イオンの電子配置を答えよ。電子配置は $\text{Fe}^{3+}: [\text{Ar}](3d)^5$ のように表記せよ。)

9. **F** と $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を出発物とする錯体 **G** 形成の反応式を書け。

トリス(インダゾリル)ボレート配位子の合成



10. 一段階目 ($H \rightarrow J$) で中間体として生成する化合物を描け。

11. 二段階目 ($J \rightarrow K$) で用いられている亜硝酸 3-メチルブチルのレイス構造式を描け。

12. 三段階目 ($K \rightarrow M$) の実験条件として適しているものを選べ。

- NaBH_4 、エタノール/水溶媒 (体積比 50:50)
- LiAlH_4 、ジエチルエーテル溶媒
- CrO_3 , H_2SO_4 、水溶媒
- PTSA (訳注: *p*-トルエンスルホン酸)、トルエン溶媒

□ $(\text{COCl})_2$, DMSO (訳注:ジメチルスルホキシド), NEt_3 、ジクロロメタン溶媒

13. 化合物 **N** の構造を描け。

別法として、アルコール **M** をピリジンの存在下でメタンスルホン酸クロリド $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ と反応させてメタンスルホン酸エステルに変換することもできる。しかし、分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$ の副生成物が生じるため反応の効率は高くない。

14. この副生成物の構造を描け。

五段階目 (**N** → **P**) では、DBU (1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン) の存在下で求核置換反応が進行している。

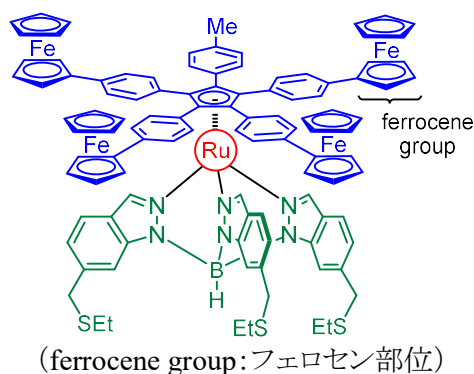
15. この反応での DBU の役割は何か。以下の選択肢から適した答えを選べ。

- 求核剤
- 求電子剤
- ブレンステッド塩基
- ブレンステッド酸
- 酸化剤
- 還元剤

16. 修飾インダゾール **P** と水素化ホウ素カリウムを出発物として、カリウムトリス(インサゾリル)ボレート **Q** が生成する反応の反応式を書け。

分子モーターの酸化還元特性

分子モーターにはフェロセンのような電気活性部位が組み込まれており、ローターの腕のうち4つの末端に位置している。これらのフェロセン部位は、モーターが電子の流れの中に置かれたときの回転運動を制御するために重要である。この分子モーターのサイクリックボルタンメトリー測定 (訳注:化合物の酸化還元電位などの情報を得る測定手法である。測定溶液に対して電位をかけ、電位の値を変化させた際の電流の変化を記録する。) により、ルテニウムの酸化還元電位は鉄中心よりも高いことが分かった。



17. それぞれのフェロセン部位に含まれる鉄中心の酸化数を答えよ。

18. 4つの鉄中心は選択的に酸化できるはずである。(訳注:鉄中心のみを選択的にするのに適切な酸化剤 ("Ox"とする)、ルテニウムイオン、および鉄イオンを標準電位の順に並べよ。)

19. 4つの鉄中心を選択的に酸化したあとについて、各金属中心の酸化数と錯体の電荷を、下に示す図に記入せよ。

