

アリールセレノエステルにおけるセレン-フッ素間分子内相互作用に関する研究

(中部大工) ○田口 聖人・沢柳 大・宮崎 総司・饒村 修

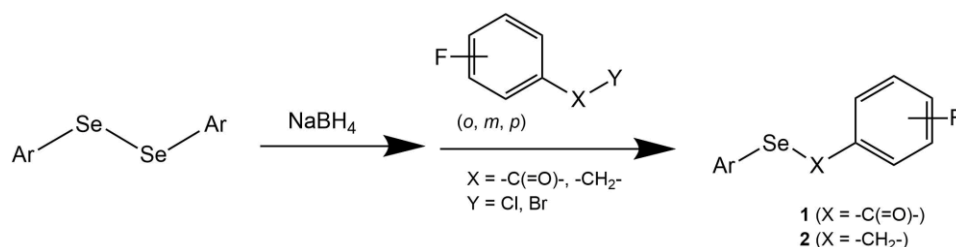
Studies on Intramolecular Interaction between Selenium and Fluorine Atoms of Aryl Selenoesters (College of Engineering, Chubu University) ○Kiyoto Taguchi, Dai Sawayanagi, Soushi Miyazaki, Osamu Niyomura

Nonbonding interactions involving chalcogen atoms (chalcogen bonding) greatly contribute to molecular stabilization, and are of interest due to their effects on biological activity and their application to molecular recognition.¹ Herein, we will report the synthesis of aryl selenoesters bearing fluorine atom and the comparison of the formation of intramolecular Se···F interactions. Fluorine-substituted selenobenzoic acid esters **1** and benzyl selenides **2** were synthesized, and their ¹⁹F and ⁷⁷Se NMR spectra were compared. For 2-fluoroselenobenzoic acid esters **1**, ⁴J_{Se-F} was about 140 to 150 Hz, suggesting the existence of strong intramolecular interaction between Se···F. On the other hand, for the benzyl selenides **2**, ⁴J_{Se-F} were not observed indicating that increasing Lewis acidity of the selenium atom by the carbonyl group should contribute greatly to the formation of the Se···F interaction.

Keywords : Intramolecular Nonbonded Interaction; Chalcogen Bond; Selenoester; Selenide; Se-F Coupling Constant

カルコゲン原子の関与する非結合性相互作用（カルコゲン結合）は分子の安定化に大きく寄与し、生物活性への影響や分子認識への応用などが示され興味を持たれている¹⁾。本研究では、芳香環上にフッ素原子を置換した種々のアリールセレノエステルを合成し、分子内セレン-フッ素相互作用の形成について比較検討した。

種々の置換基を有するジアリールジセレニドを用いてフッ素が置換したセレノ安息香酸エステル **1** を合成した。同様にベンジルセレニド **2** を合成し、それらの ¹⁹F および ⁷⁷Se NMR スペクトル比較した。その結果、2-フルオロセレノ安息香酸エステル **1** では、⁷⁷Se-¹⁹F カップリング定数 (⁴J_{Se-F}) は 140~150 Hz 程度で Se···F 間に強い分子内相互作用の存在が示唆された。一方、対応するベンジルセレニド **2** では、⁴J_{Se-F} は確認されず、Se-F 相互作用の形成にカルボニル基によるセレン原子のルイス酸性の向上が大きく寄与していると考えられた。



1) A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4357. L. Vogel, P. Wönnner, S. M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1880.