ビス(ピナコラトボリル)メチル金錯体の合成と構造解析

(阪大院基礎工¹・阪大院薬²) ○松崎 光真¹・真島 和志²・劒 隼人¹ Synthesis and Structure of Bis(pinacolactoboryl)methylgold(I) Complexes (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University) ○MATSUZAKI Kouma,¹ MASHIMA Kazushi,² TSURUGI Hayato¹

Bis(pinacolatoboryl)methyl anions have attracted interest due to their wide applicability in organic synthesis such as olefination agents for carbonyl compounds *via* deborylation as well as boron-containing alkylating agents for synthesizing various organoboron compounds. We herein report on the synthesis and characterization of bis(pinacolatoboryl)methyl complexes of lithium and gold(I). Deprotonation of CH₂(Bpin)₂ by lithium diisopropylamide afforded Li[CH(Bpin)₂] (1), in which oxygen atoms of two Bpin moieties coordinated to the lithium center. When 1 was added to gold(I) chloride complexes 2, gold(I) complexes 3a and 3b having one CH(Bpin)₂ group on the gold atom as well as anionic gold(I) complex 3c with two CH(Bpin)₂ groups were isolated. X-ray diffraction study of 3 revealed that the gold(I)-carbon bond is perpendicular to the plane of the sp²-hybridized carbon atom of the CH(Bpin)₂ moiety. Reactivity of the bis(pinacolatoboryl)methyl moiety on the gold(I) center is disclosed in this presentation.

Keywords: gold; diborylmethane; anionic gold complex; alkyl gold

二つのピナコラトボリル基が結合したカルボアニオンであるビス(ピナコラトボリル)メチルアニオンは、カルボニル化合物等の求電子剤との反応による脱ホウ素化を伴うオレフィン化反応や、ホウ素置換基を有するアルキル化剤として有機ホウ素化合物の合成に用いられている¹。今回われわれは、ビス(ピナコラトボリル)メタンをリチウムアミドにより脱プロトン化することで、二つのピナコラトボリル基のエーテル酸素がリチウムカチオンにキレート配位したカルボアニオンである Li[CH(Bpin)₂](1)を単離し、その構造を明らかにした。また、1 と塩化金錯体 2 の反応では、金ー炭素結合を有する中性金錯体 3a, 3b およびアニオン性金錯体 3c を与えることを見出した。さらに錯体 3a-c の単結晶 X 線構造解析により、ビス(ピナコラトボリル)メチル基を含む平面が金ー炭素結合軸に対し垂直に近い構造をとり、その NBO 解析の結果からカルボアニオンは sp² 混成をとることが分かった。得られた金錯体の反応性についても発表する。

1) Nallagonda, R.; Padala, K.; Masarwa, A. Org. Biomol. Chem. 2018, 16, 1050.