

二核金 (I) ジアリール錯体間で起こるトランスメタル化の動的挙動と環化反応への応用展開

(東理大理¹・東工大²) ○吉越 裕介¹、土戸 良高¹、河合 英敏¹、小坂田 耕太郎²、斎藤 慎一¹

Dynamics of Transmetalation of the Binuclear Au(I) Diaryl Complexes and Their Synthetic Application to Macrocyclization (¹*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, ²*Laboratory for Chemistry and Life Science Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology*.)

We have uncovered the dynamics of transmetalation of Au complex, which can be applied into the macrocyclization reaction. The CDCl₃ solution of a mixture of two kinds of symmetrical binuclear Au(I) diaryl complexes (**1-HH** and **1-FF**) gave the equilibrated mixture of symmetrical and unsymmetrical Au(I) complexes (**1-HF**) which is the exchanged product of aryl ligands on Au complexes (Figure 1). The kinetics study and theoretical consideration suggested the mechanism of the above reaction. The above dynamic behavior of the Au(I) diaryl complex has been combined into the macrocyclization process to yield the cyclic oligonuclear Au complexes effectively. Detail will be discussed in this presentation.

Keywords : Au(I) complex, Transmetalation, Dynamics, Kinetics, Macrocyclization

本研究では、二核ジアリール金(I)錯体間のアリール配位子交換について、その反応機構の推定と環状錯体化反応への応用をおこなった。まず Au₂Ph₂(dcpm) (**1-HH**) と Au₂(C₆H₄-4-F)₂(dcpm) (**1-FF**) を CDCl₃ に溶解 ([**1-HH**]₀ = [**1-FF**]₀ = 1.0 mM) させ、室温下 (~30 °C) にて NMR を測定した (Figure 1) 。アリール配位子交換反応は~30 分以内に平衡に達し、**1-HH**, **1-FF** および **1-HF** の混合溶液を与えた。低温下 (0 °C) で反応を追跡し、その反応速度定数を $k(k_{-1}) = 0.30 \pm 0.039 ((8.6 \pm 0.80) \times 10^{-2}) \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と決定した。支持配位子の異なる金錯体 **2-HH** と **2-FF** では、所望の反応はほとんど進行しない。すなわち、この反応は配位子特異的である。発表では反応の速度論的解析の詳細と、その動的性質を利用した環状分子合成への応用を紹介する¹⁾。

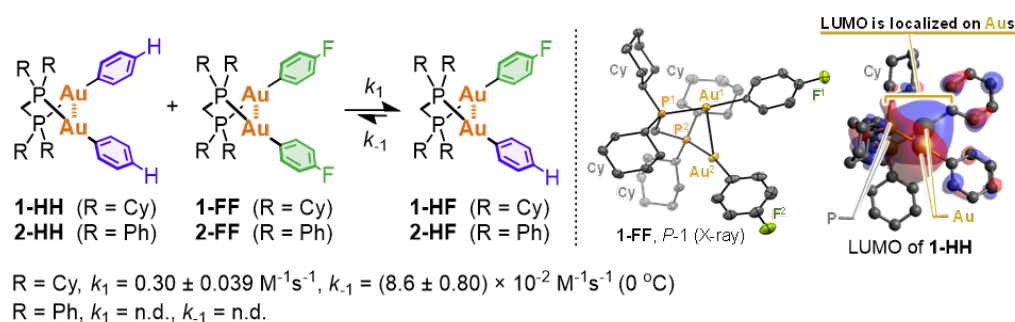


Figure 1. Reactions of Au(I) complexes (**1-HH** and **1-HF**) and their kinetic rates (k and k_{-1}); the solid state structure of **1-FF**; the optimized structure of **1-HH** with its LUMO.

(1) Yoshigoe, Y.; Tanji, Y.; Saito, S.; Osakada, K.; Tsuchido, Y.; Kawai, H. DOI: 10.33774/chemrxiv-2021-v89w1.