

セリウム含有異種多核金属錯体を光触媒とするカルボン酸の脱炭酸－ヒドラジン化反応

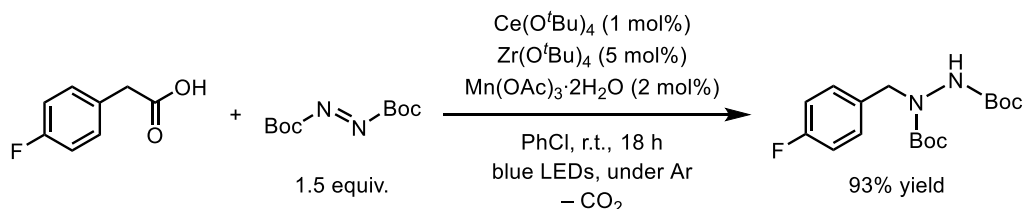
(阪大院基礎工) ○玉木 颯太・森 裕樹・劔 隼人・真島 和志

Decarboxylative Hydrazination of Carboxylic Acids Catalyzed by Cerium-containing Multi-metallic Clusters under Blue-LED Irradiation (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Sota Tamaki, Hiroki Mori, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima

Homolysis of metal-ligand covalent bonds by photo-irradiation with visible light is an efficient strategy for generating organic radicals under mild reaction conditions, which is a key step to develop photocatalytic organic transformations.¹ We previously reported that cerium(IV) carboxylate complexes served as photocatalysts for decarboxylative oxygenation of carboxylic acids under blue LED irradiation, in which homolysis of the cerium(IV)-oxygen covalent bond generated carboxyl radicals.² We herein report that a mixture of carboxylic acids, azo compounds, and catalytic amounts of $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ and $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ ($\text{Ce}/\text{Zr} = 1:5$) under blue LED irradiation promoted decarboxylative hydrazination of carboxylic acids. Further addition of $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to the reaction mixture significantly improved the catalytic activity. Optimization of the reaction conditions, scope of substrates, and structures of the *in situ*-generated multi-metallic clusters are disclosed in this presentation.

Keywords: Photocatalyst; Cerium; Metal Cluster; Carboxylic Acid; Azo Compound

遷移金属錯体の光励起を伴う金属－配位子結合の均等開裂は、温和な条件下で有機ラジカルを与える手法として、触媒反応への応用が近年盛んに研究されている¹⁾。われわれは以前に、セリウムカルボキシレート錯体におけるセリウム－酸素結合が青色LED照射下で均等開裂を起こし、カルボキシラジカルの生成と脱炭酸による有機ラジカル生成を経て、空気雰囲気下において酸素酸化体を与えることを報告している²⁾。今回、カルボン酸とアゾ化合物、ならびに触媒量の $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ と $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ ($\text{Ce}/\text{Zr} = 1:5$) の混合溶液に対して青色LED光を照射することで、カルボン酸の脱炭酸を伴うヒドラジン化反応が進行することを見出した。さらに、本反応系に対して触媒量の $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を添加することで、カルボン酸の脱炭酸－ヒドラジン化体を最高93%収率で得られることを明らかにした。本発表では、反応条件の最適化と基質適用範囲、ならびに触媒として系中で生成する異種多核金属錯体について報告する。



1) Bhattacharyya, A.; Reiser, O. *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 21100.

2) Tsurugi, H.; Satoh, T.; Mashima, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 5668.