

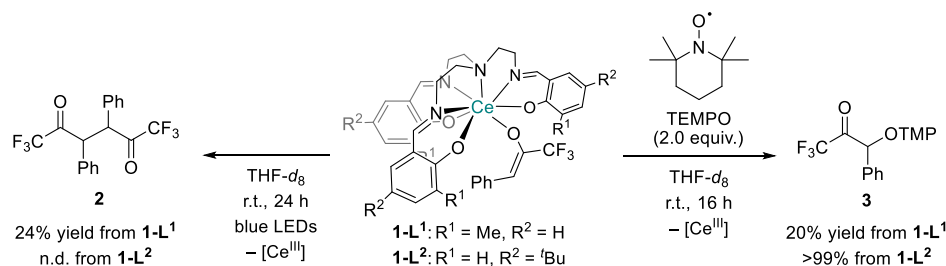
七座シッフ塩基配位子を有する 4 価セリウムエノラート錯体と *N*-オキシルおよびフェノキシラジカルとの反応

(阪大院基礎工¹・阪大院薬²) ○千賀 大輔¹・真島 和志²・劔 隼人¹

Reactivity of Heptadentated Schiff-base Ligated Cerium(IV) Enolate Complexes with *N*-Oxyl and Phenoxy Radicals (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University*) ○Daisuke Senga,¹ Kazushi Mashima,² Hayato Tsurugi¹

Enolate ligands on redox-active metals serve as non-innocent redox-active ligands to form their valence tautomers, metal-coordinated α -carbonyl radicals. We recently found the synthesis of cerium(IV) enolate complexes **1-L** having a trianionic heptadentate Schiff-base ligand **L** ($\text{LH}_3 = \text{tris}[2-(2\text{-salicylideneimino})\text{ethyl}]\text{amine}$) from $\text{LCe}(\text{O}^t\text{Bu})$ with alkylketones *via* deprotonation of the α -hydrogen atom of the carbonyl group, and 1,4-dicarbonyl compound **2** was obtained *via* homo-coupling of the α -carbonyl radicals under blue LED irradiation of **1-L**¹. Herein, we report that addition of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyl (TEMPO) to the cerium(IV) enolate complexes produced the C–O bond forming product **3** at the α -position of the carbonyl group along with trivalent $\text{LCe}(\text{THF})_n$ complexes: cerium(IV) enolate complex **1-L**² having a sterically less-hindered ligand gave **3** in quantitative yield. Electronic structure of the cerium enolate complexes **1-L** and their reactions with other stable radicals are disclosed. **Keywords:** Cerium complex; Enolate complex; Schiff base ligand; *N*-Oxyl radical; Radical coupling

エノラートの一電子酸化により生じる α -カルボニルラジカルは、様々なラジカル受容体との反応によりカルボニル基の α 位が官能基化された生成物を与える有用な化学種である。酸化還元活性な金属のエノラート錯体は、中心金属とエノラート配位子の間で電子移動を起こして α -カルボニルラジカルの性質を有する化学種を生じることから、 α -カルボニルラジカルの前駆体として作用することが知られている(右図)¹。われわれは最近、七座シッフ塩基配位子を有する 4 価セリウムエノラート錯体 **1-L**¹ に対して青色光を照射することにより、1,4-ジカルボニル化合物 **2** が生成することを見出している。今回、セリウムエノラート錯体 **1-L**² が 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyl (TEMPO) と反応し、ケトンの α 位がアミノオキシ化された生成物である **3** と 3 価セリウム錯体を与えることを明らかにした。特に、セリウム周りの立体障害を小さくした **1-L**² を用いることにより **3** を定量的に得た。セリウムエノラート錯体 **1-L** の電子状態や他の安定ラジカルとの反応についても発表する。



1) Heras, C.; Gómez-Palomino, A.; Romea, P.; Urpí, F.; Bofill, J. M.; Moreira, I. de P. R. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8909.