

## ピナコールカップリングの鍵中間体の捕捉を指向した Yb 錯体の創製

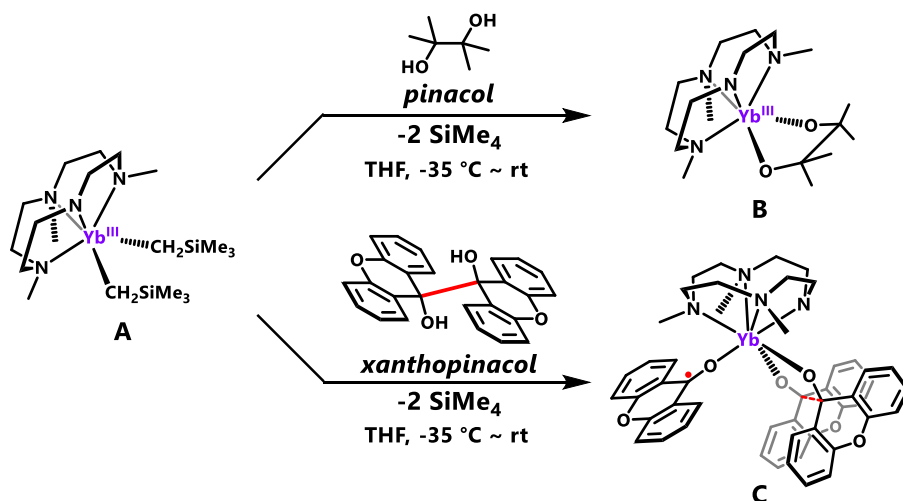
(阪公大院理<sup>1</sup>・京大院工<sup>2</sup>) ○吉川 大介<sup>1</sup>・道上 健一<sup>1</sup>・植田 光洋<sup>1</sup>・石田 直樹<sup>2</sup>・村上 正浩<sup>2</sup>・大橋 理人<sup>1</sup>

Preparation of Yb Complexes Directed toward the Capture of Key Reaction Intermediates in Pinacol Coupling (<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Daisuke Yoshikawa,<sup>1</sup> Kenichi Michigami,<sup>1</sup> Mitsuhiro Ueda,<sup>1</sup> Naoki Ishida,<sup>2</sup> Masahiro Murakami,<sup>2</sup> Masato Ohashi<sup>1</sup>

Treatment of (Me<sub>3</sub>TACD)Yb<sup>III</sup>(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, which was prepared from the reaction of Yb<sup>III</sup>(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(thf)<sub>2</sub> with 1,4,7-Me<sub>3</sub>-1,4,7,10-tetraazacyclododecane, with an equimolar amount of pinacol resulted in a clean formation of the corresponding ytterbium (III) pinacolate complex. In contrast, employing xanthopinacol in place of pinacol underwent a C-C bond cleavage in the transient ytterbium (III) xanthopinacolate species to yield a Yb ketyl complex (C). The molecular structure of C was unambiguously determined by X-ray diffraction study.

**Keywords :** Ytterbium, Ketyl radical, Pinacol coupling, Key intermediate

ピナコールカップリングは、二分子のカルボニル化合物から 1,2-ジオール骨格を構築し得る C-C 結合形成反応の 1 つとして知られており、カルボニル化合物由来のケチルラジカル間のカップリングを経て進行することが提唱されている<sup>1)</sup>。しかしながら、ケチルラジカルとカルボニル化合物とが同一金属に配位した本反応の鍵中間体錯体や、金属上での炭素-炭素結合の形成段階を捉えた中間体錯体が捕捉・単離された例は皆無である。そこで本研究では、この鍵中間体の捕捉に取り組んだ。Me<sub>3</sub>TACD と Yb<sup>III</sup>(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(thf)<sub>2</sub> から調製した (Me<sub>3</sub>TACD)Yb<sup>III</sup>(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (A) に対しピナコールを作用させたところ、対応するピナコレート錯体 (B) の生成を確認した。これに対し、Yb 錯体 A にキサントピナコールを作用させたところ、炭素-炭素結合の切断が進行し、ケチルラジカルが配位した Yb 錯体 (C) を捕捉するとともに、その構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。



- (a) F. T. Ladipo, J. V. Kingston, O. V. Ozerov, S. Parkin, C. P. Brock, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12217. (b) K. Suzuki, M. Tamiya, *Comprehensive Organic Synthesis II*, **2014**, 3, 580.