

イミダゾ[1,5-*a*]ピリジンカルベン配位子の触媒反応における置換基効果

(岐阜大工)○柴田 理古・梅田 拓馬・芝原 文利・村井 利昭

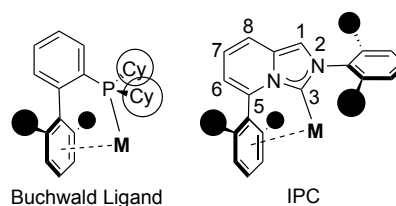
Substituent Effect of Electronic Properties Controlled Imidazo[1,5-*a*]pyridine Carbene in Catalytic Reactions(Fuculty of Engineering, Gifu University)○Yoshifuru Shibata, Takuma Umeda, Fumitoshi Shibahara, Toshiaki Murai

Transition metal complexes bearing N-heterocyclic carbenes (NHCs) are widely applied to several cross-coupling-type reactions. One of the NHCs, 5-aryl-imidazo[1,5-*a*]pyridine carbene (IPC), can form a sterically similar structure to the Buchwald-type phosphine ligands. In addition, the IPC has a high π -accepting character because the lone pair on the nitrogen widely delocalized in the fused ring system, and the carbene vacant orbital and π^* -orbital of the pyridine ring are overlapped. With these features, we expected that IPC can be used as ligands that electronically complement of the electron-rich Buchwald type ligands.

Herein we report on the development of IPC in which various substituents are introduced on the 1-, 5-, and N-positions to control the electronic properties.

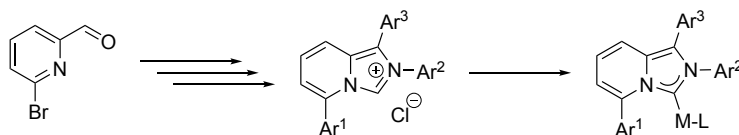
Keywords : *N*-Heterocyclic Carbene(NHC), Imidazo[1,5-*a*]pyridine, Pd catalysis

含窒素複素環カルベン(NHC)を配位子とする遷移金属錯体は、種々のカップリング反応に多用されている。NHC の一種であるイミダゾ[1,5-*a*]ピリジンカルベン(IPC)は、5 位にアール基を導入することで、最近触媒反応で活発に利用されている Buchwald 型ホスフィン配位子と立体的に類似の構造をもつ¹。また、IPC は高い σ -電子供与性を保つ一方、窒素上の孤立電子対が、縮環構造の π 共役系に広く非局在化し、さらに、カルベンの空軌道とピリジン環の反結合性軌道が重なることにより、高い π -電子受容性を合わせ持つカルベンとして働くことが明らかになっており²、電子豊富型の Buchwald 型配位子を電子的に補完する配位子として、利用することが期待できる。



また、IPC は高い σ -電子供与性を保つ一方、窒素上の孤立電子対が、縮環構造の π 共役系に広く非局在化し、さらに、カルベンの空軌道とピリジン環の反結合性軌道が重なることにより、高い π -電子受容性を合わせ持つカルベンとして働くことが明らかになっており²、電子豊富型の Buchwald 型配位子を電子的に補完する配位子として、利用することが期待できる。

そこで本研究では、特に、1 位、5 位、N 上に種々の置換基を導入し電子状態を制御した IPC の合成を達成した。また、触媒反応における置換基効果も検討した。



(1) T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685.

(2) Y. Koto, F. Shibahara, T. Murai *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, *15*, 1810.