

新奇トリアゾロピリジニリデン配位子の合成と不活性結合の活性化

(早大院先進理工) ○飯泉 慶一郎・武藤 慶・山口 潤一郎

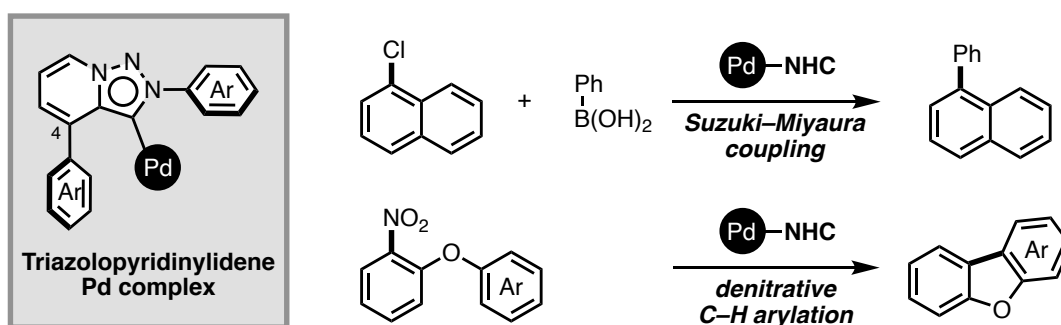
Synthesis of a Novel Triazolopyridinylidene Ligand toward Inert Bond Activation (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Keiichiro Iizumi, Kei Muto, Junichiro Yamaguchi

As a novel *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligand, the synthesis of triazolopyridinylidene was studied. We succeeded in the synthesis of triazolopyridinylidenes with an aryl group at the C4 position and also their palladium complexes. Through the evaluation of their catalytic performance, it was uncovered that the synthesized Pd/NHC complex can promote a Suzuki–Miyaura coupling of chloroarenes and a denitrative intramolecular C–H arylation.

Keywords : *N*-Heterocyclic Carbene; Triazolopyridinylidene; Bond Activation; Palladium

N-ヘテロ環状カルベン(*N*-heterocyclic carbene: NHC)は、高い電子供与能により酸化的付加を、嵩高い置換基により還元的脱離を促進するため、クロスカップリングの配位子によく用いられる。イミダゾリリデンやイミダゾリニリデン配位子はその代表例である。近年ではイミダゾリリデンに電子供与能で勝るとも劣らない NHC としてトリアゾリリデンやイミダゾロピリジニリデンも開発され、クロスカップリングに適用した例も報告されている¹⁾。

今回、前例のない NHC 骨格としてトリアゾロピリジニリデンに着目した。C4 位にアリール基をもつトリアゾロピリジニリデン配位子を開発し、そのパラジウム錯体の合成に成功した。合成したトリアゾロピリジニリデンパラジウム錯体は、塩化アリーの炭素–塩素結合を活性化でき、塩化アリーの鈴木–宮浦カップリングを触媒できた。また、本パラジウム錯体を用いると、以前当研究室と中尾らで開発した脱ニトロ型分子内 C–H カップリングも進行した²⁾。



1) (a) Terashima, T.; Inomata, S.; Ogata, K.; Fukuzawa, S.-I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1387–1393. (b) Alcarazo, M.; Roseblade, S. J.; Cowley, A. R.; Fernández, R.; Brown, J. M.; Lassaletta, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3290–3291. (c) Nakao, Y.; Kashiwara, M.; Zhong, R.-L.; Semba, K.; Sakai, S. *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 9291–9294. 2) Asahara, K. K.; Okita, T.; Saito, A. N.; Muto, K.; Nakao, Y.; Yamaguchi, J. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4721–4724.