

## 電子受容性の高いイミダゾ[1,5-*a*]ピリジンカルベン配位子の触媒反応への効果

(岐阜大工) ○園田 拓哉・芝原 文利・村井 利明

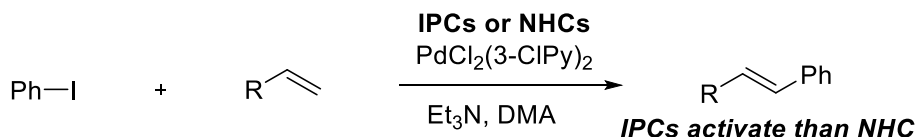
Effect of imidazo[1,5-*a*]pyridine carbene ligands bearing electron-withdrawing substituents on catalyses (Faculty of Engineering, Gifu University) ○Takuya Sonoda, Fumitoshi Shibahara, Toshiaki Murai

Recently, *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) are considered as one of the most important ligands in catalysis.<sup>1,2</sup> Most of NHCs indicates highly  $\sigma$ -donating character and gives stable metal complexes owing to their strong coordination ability. Meanwhile,  $\pi$ -accepting character of ligand sometime critically affect the catalytic activity. In this report, we focused on imidazo[1,5-*a*]pyridine-derived NHC (IPC), which shows significant  $\pi$ -accepting character compared to conventional NHCs. Introduction of electron-withdrawing substituent is expected to further improvement of the  $\pi$ -accepting character.

IPCs bearing sulfur substituent at 5-position and its metal complexes were synthesized and applied them to several catalytic reactions. For example, the reactivity of IPCs was investigated with well-known Mizoroki-Heck reaction and we found the impact of electron-withdrawing character of the sulfur substituents sensitively affects the catalytic activities. This may be due to acceleration of coordination-migratory insertion steps with highly  $\pi$ -accepting character of ligand. Keywords : Imidazo[1,5-*a*]pyridine carbene, NHC, Mizoroki-Heck reaction, sulfur substituent, electron-withdrawing

近年、含窒素複素環カルベン(NHC)は触媒化学の分野において重要な配位子の1つへと発展を遂げてきた。一般的なNHCは電子供与性が高く配位力が強いため、安定な金属錯体を形成することができる。しかし一方で、カルベンが本来持つ電子受容性は触媒活性に決定的な影響を与える場合がある。そこで、イミダゾ[1,5-*a*]ピリジン由来のNHC(IPC)に注目した。IPCは従来のNHCと比較して有意な電子受容性を示し、電子求引性の置換基を導入することで、IPCの電子受容性のさらなる向上が期待できる。

本研究では、硫黄置換基を有する高受容性のIPCを合成し、得られたIPCを用いて金属錯体や触媒反応に適用した。よく知られた溝呂木-Heck反応でIPCの反応性を調査したところ、明らかに高い触媒活性を示し、さらには硫黄置換基と結合した酸素の数によって反応性が変化することが分かった。これは、配位子の高い電子受容性によって、配位-転位挿入ステップが加速されたためであると考えられる。



- 1) W. A. Herman *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290.
- 2) E. Peris, R. H. Crabtree *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2239.