

電子的性質を制御したイミダゾ[1,5-a]ピリジンカルベンを用いたアルデヒドの酸化的エステル化

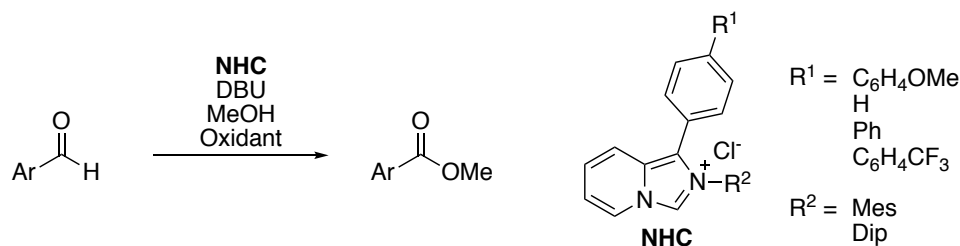
(岐阜大工) ○遠藤功基・芝原文利・村井利昭

Oxidative Esterification of Aldehyde Catalyzed by Electronic Property Controlled Imidazo[1,5-a]pyridine Carbenes (*Graduate School of Engineering, Gifu University*) ○Koki Endo, Shibahara Fumitoshi, Toshiaki Murai

Recently, we found that imidazo[1,5-a]pyridine-derived carbenes (IPCs) have high π -accepting character, which is usually canceled with the stabilization strategy of NHC, as well as high σ -donating character. Organocatalysis, which undergoes via Breslow intermediate, is one of the important usages of NHC. Herein we prepared a series of 1-substituted IPCs to control the electric properties of carbene carbon and applied them to oxidative esterification of aldehydes to compare carbene character. IPC derivatives bearing electron-withdrawing groups showed high efficiency for this reaction, and the reaction of electron deficient aldehydes proceeded faster than that of electron rich ones.

Keywords : Organocatalyst; NHC; Oxidative Esterification

最近われわれは、イミダゾ[1,5-a]ピリジンカルベン(IPC)が、通常含窒素複素環カルベン(NHC)では安定化戦略のために失われてしまう π -アクセプター性を持つことを明らかにした¹⁾。NHC の利用法の1つに NHC とアルデヒドの反応によって生成する Breslow 中間体を経る有機触媒反応が挙げられる。本研究では1位に導入した置換基によってアクセプター性を制御した IPC を合成した。導入した置換基が IPC のアクセプター性へ与える影響を調査するための指標として基本的な反応である Breslow 中間体を酸化することで得られるアシルアゾリウム等価体を経由する酸化的なアルデヒドのエステル化に適用し IPC に導入した置換基の影響を調査した。この反応では、電子求引性置換基を導入した IPC を用いた触媒がより高い活性を示した。またより高い電子求引性置換基をもつアルデヒドほど収率が向上する結果が得られた。



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