

イミダゾ[1,5-*a*]ピリジンカルベンを含む二座配位子の合成とルテニウム触媒反応への応用

(岐阜大工) ○伊藤 百音・柴田 理古・芝原 文利・村井 利昭

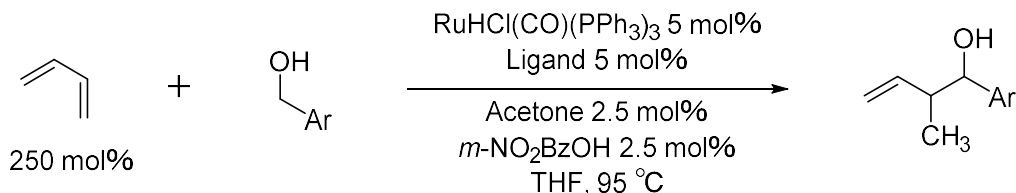
Synthesis of bidentate ligand based on imidazo[1,5-*a*]pyridine carbene and application of its ruthenium complex to catalyses (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○ Mone Ito, Yoshifuru Shibata, Fumitoshi Shibahara, Toshiaki Murai

Transition metal complexes bearing N-heterocyclic carbenes (NHCs) are widely applied to several cross-coupling-type reactions. One of the NHCs, imidazo[1,5-*a*]pyridine carbene (IPC), possesses π -accepting properties while maintains σ -donating properties similar to those of conventional NHCs¹. Their metal complexes usually have high π -acidity. We envisioned that the complexes promote reactions in which interaction of unsaturated bonds and metal center as key steps. In this study, we focused on Ru complexes, which often catalyzes the reaction via coordination, insertion, and β -elimination reactions. We took herein ruthenium-catalyzed hydrogen-transfer reductive C-C bond formation reaction as a model reaction. This reaction accelerated using bidentate phosphine ligands such as BINAP.² Therefore, we developed a bidentate ligand containing IPC and applied it to this reaction.

Keywords : Ru catalyst; reductive C-C bond formation reaction; N-Heterocyclic Carbene(NHC); Imidazo[1,5-*a*]pyridine

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)は一般的な NHC と同様の σ ドナー性を維持しつつ、 π -アクセプター性を併せ持つ¹。その金属錯体は高い π 酸性を生じる。そのため、不飽和結合との相互作用が鍵になる反応の促進が期待できる。

本研究では、 π 結合の配位挿入型の反応を得意とする Ru 錯体に注目し、特に Ru 触媒を用いる水素移動型還元的炭素-炭素結合形成反応をも出る反応として取り上げ検討を進めた。この反応は特に、BINAP のようなホスフィン二座配位子を用いると反応が促進されることが明らかになっている²。そこで、IPC を含む二座配位子を合成しこの反応に適用した。



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

2) Shibahara, F.; Bower, J. F.; Krische, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6338.