

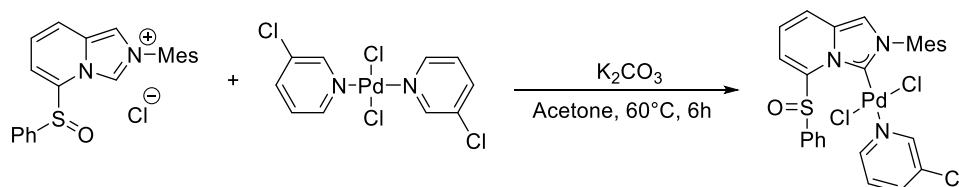
5-硫黄置換イミダゾ[1,5-*a*]ピリジンカルベン-パラジウム錯体の合成と重合反応への応用

(岐阜大工) ○三輪 一樹・園田 拓哉・芝原 文利・村井 利昭

Synthesis of Pd-imidazo[1,5-*a*]pyridine-derived carbene bearing a sulfur substituent at 5-position complex and application to polymerization of hexene (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Kazuki Miwa, Takuya Sonoda, Fumitoshi Shibahara, Toshiaki Murai

Imidazo[1,5-*a*]pyridine-derived carbene (IPC) has relatively higher π -accepting character than the other conventional NHC. Metal complexes bearing these ligands also have higher accepting character. In general, transition metal complex possessing highly accepting character facilitates coordination unsaturated bond and insertion into metal-nucleophilic ligand. Herein we report the synthesis of IPCs bearing sulfur substituent at 5-position and their PEPPSI-Pd type complexes. Regarding IPCs bearing sulfur functional group at the 5-position, both sulfur and oxygen atoms behave hemilabile ligands, which stabilize the complex by weak coordination during the reaction. In this presentation, we focused on functions with such existence of hemilabile ligands and application to polymerization of olefin.

イミダゾ[1,5-*a*]ピリジンから導かれるカルベン(IPC)は、通常含窒素複素環カルベン(NHC)にはない電子受容性を持つカルベンになり、これを配位子とする金属錯体は、相対的に π 酸性が高くなる。一般に π 酸性の高い遷移金属錯体は、不飽和結合の配位と金属-求核性配位子への挿入が促進されると考えられる。そこで本研究では、より高い衆生性配位子をめざし、特に 5 位に電子求引性の硫黄官能基を持つ IPC を合成し、それらを PEPPSI 型 Pd 錯体へと誘導した。5 位に硫黄官能基を持つ IPC は硫黄置換基の硫黄や硫黄上の酸素がヘミレーバイルな配位子になることが明らかになっており、反応中に必要なときには配位座を空け、必要なときには埋めて錯体を安定化する。そこで本研究では、ヘミレーバイルな配位子の存在が重要とされているオレフィンの重合反応への適用を検討した。



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