## 研究成果報告書

## (国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		高アクセプター性 NHC カルベン配位子の創製と高難度物質変換反応への展開								
研究テーマ (欧文) AZ		Development of High Accepting NHC Ligands and Applications for Difficult Transformations								
研究代表名	ከ <b>ቃ</b> ከታ cc	姓)シバハラ	名)フミトシ	研究期間 в	2016 ~ 2017 年					
	漢字 CB	芝原	文利	報告年度 YR	2017 年					
	<b>□-7</b> 字 cz	Shibahara	Fumitoshi	研究機関名	岐阜大学					
研究代表者 cD 所属機関・職名		岐阜大学工学部·准教授								

概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)

定 カルベン (NHC)は 本 来 カ ル が 安 空 軌 道に ア ク セ プ タ 性 を 犠 牲 に て 11 る 高 ょ し てイ が 室 確 縮 含 保 され て [1,5-a] ピ ら 導 か IJ ジ NHC ゾ か れ は カ ル ・ンとが 空 軌 道 芳 香 環 る 隣 接 す る の 反 結 合 性 軌 道 が 重 な に ょ IJ ク をプ 発 す る 新 た セ 道 現 う 子 明 に た タ 性 の ょ な ク セ 配 ら か な つ ア 容 をる 電 ŧ つ 錯 体 は 般 に 金 属 子 受 性 が 向 上 金 属 の π 合 を ع う た め 例 え ば 不 飽 和 結 の 配 位 挿 入 ŧ な う ょ な ょ 応 ゃ 上 結 合 性 大 12 IJ 金 属 の 反 軌 β 水 素 反 道の 拡 離 開 の 促 進 が 期 待 で き そ で 後の 触 媒 反 応 発 触 体 H 、上記 NHC を配位子 ム錯 を 水 素 ۲ ア ル 源 す 素 動 に ケ ル 還 元 の  $\Box$ る 水 反 応 適 用 期 性 を 確 か め し 待 す る を 発 す か た ろ 実 際 に 従 来 型 の N H Cを 用い る 系 لح 比 較 し 明 b か な 媒 活 性 向 上 が 認 め れ た ま た 同 じ 錯 体 を 用 い る 末 端 ア ら 重 合 に お てジ 速 果 が 応 ŧ 同 様 の 加 効 セ チ の 反 い 反 応 きン 認 さ で ゥ 確 た ら に パ ラ 厶 錯 体 を ŧ ち 11 る 内 ゙ア 丰 の ル **□** − を 源 移 動 ア ル ル 水素 ع す る 水 応 果 骨 元 反 で 様 の 効 1= 隣 縮 環 芳 香 格 は 同 ŧ 接 族 るき 媒 対 す 命 び 応 官 能 基 が 触 の 寿 向 上 な b に 導 入 反 、 る *t*= 12 大 響 与 知 見 得 b 性 な 影 を え 新 が れ た 以 な ピ し IJ ダ ゾ [1,5-*a*] IJ 期 待 い た ح お Ξ 1 り、 型の る 来 か NHC に は な れ N H C従 い 特 は らを IJ 従 れ を 積 極 的に 利用 す る لح に ょ に は 反 応 性 開発が可能 で あ 示 す 触 媒反応 る 示 で た

キーワード FA	触媒反応	含窒素複素環カルベ	配位子	金属錯体

## (以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA			研究課題番号 🗚					
研究機関番号 AC			シート番号					

多	 発表文献 (この	)研究を発表した雑誌	<ul><li>図書についる</li></ul>	て記入	してく	ださい	。)				
雑誌	論文標題GB	Imidazo[1,5- $a$ ]pyridin-3-ylidenes as $\pi$ -accepting carbene ligands: substituent effects on properties of N-heterocyclic carbenes									
	著者名 GA	河戸勇磨、芝原文利、 村井利昭	雑誌名 gc	Organic & Biomolecular Chemistry							
	ページ GF	1810~1820	発行年 GE	2	0	1	7	巻号 GD	15		
雑誌	論文標題GB										
	著者名 GA		雑誌名 GC								
	ページ GF	~	発行年 GE					巻号 GD			
雑	論文標題GB										
誌	著者名 GA		雑誌名 gc								
	ページ GF	~	発行年 GE					巻号 GD			
図	著者名 HA										
書	書名 HC			_							
	出版者 нв		発行年 HD					総ページ HE			
図	著者名 на										
書	書名 HC			_							
	出版者 нв		発行年 HD					総ページ HE			

## 欧文概要 EZ

Since the first example of Imidazo[1,5-a]pyridine-based N-heterocyclic carbenes (NHCs) and abnormal NHCs (imidazopyridine carbenes: IPCs) was developed, those carbenes have attract much attentions as a new class of stabilized carbenes. Recently, particular interests are made to not only their structual features, but also their electronic properties. The efforts gradually revealed that the carbenes have non-negligible π-accepting character. Consequently, their transition metal (TM) complexes indicated rather different reactivities to the conventional NHC–TM complexes. Meanwhile, the steric environment also important feature of the IPC, and 5-aryl substituted compounds can be expected a similar and larger steric effect of series of Buchwald-type phosphine ligands, that should also affect the catalytic activities. Herein we studied the synthesis of several IPC-TM complexes and applied to several catalyses. As a result, we found that the IPC-Pd complexes indicated high catalytic activity for Rh-catalyzed transfer hydrogenation of ketones with *iso*-propyl alcohol as a hydrogen donor, polymerization of terminal acetylene, and Pd-catalyzed transfer semihydrogenation of alkynes with formic acid as a hydrogen donor.