

5-アリールイミダゾ[1,5-a]ピリジンカルベンの立体効果が及ぼす触媒活性への影響

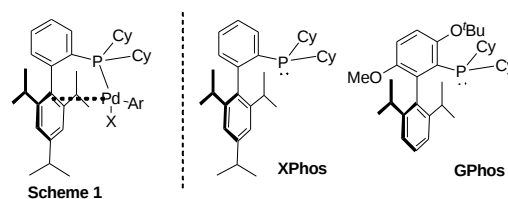
(岐阜大工) ○本山 寛基・柴田 理古・芝原 文利

Steric Effects of 5-Arylimidazo[1,5-a]pyridine Carbenes on Catalytic Activity (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Hiroki Motoyama, Yoshifuru Shibata, Fumitoshi Shibahara

Metal complexes with Buchwald ligands, often used as ligands for transition metal catalysts, have high catalytic activity because substituents near the metal act as an effective steric hindrance for the catalysis (Figure 1). Buchwald *et al.* recently reported that using GPhos in which the terminal isopropyl group was removed from XPhos reduced the steric hindrance associated with nucleophilic attack of amine in the amination reaction and improved the catalytic activity. We recently revealed that 5-aryl imidazo[1,5-a]pyridine carbene (IPC) has a similar steric environment to Buchwald ligands. In this study, we synthesized a GPhos-like IPC ligands and evaluated its catalytic activity with the Mizorogi-Heck reaction and the Buchwald-Hartwig amination.

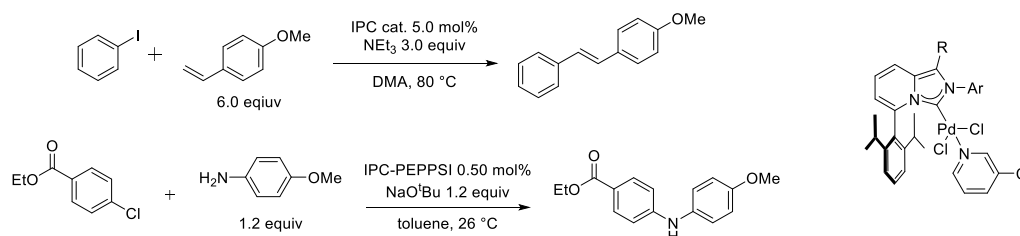
Keywords : Imidazo[1,5-a]pyridine Carbene; Buchwald-type Ligands; Mizorogi-Heck Reaction; Buchwald-Hartwig Amination; Pd Catalysts

ビアリールホスフィン配位子である Buchwald 型配位子は、錯形成時、オルト位のアリール基上の置換基が、金属の周辺に位置する。中でも、XPhos は Pd などの遷移金属と錯形成すると、金属に近接したイソ



プロピル基が立体障害となって有効に働き、カップリング反応などで高い触媒活性を示すことが知られている(Figure 1)。最近 Buchwald らは、アミノ化反応に用いる配位子を XPhos の末端イソプロピル基を除去した GPhos にすると、アミンの求核攻撃に関わる立体障害が縮小するため、触媒活性が向上することを報告した¹。

一方、 π アクセプター性をもつ NHC イミダゾ[1,5-a]ピリジンカルベン(IPC)は 5 位にアリール基を導入すると、Buchwald 型配位子同様の立体効果をもつことが明らかになっている。そこで、本研究では、IPC の 5 位に 2,6-ジイソプロピルフェニル基を導入した GPhos 様の IPC 配位子を溝呂木-Heck 反応とアミノ化反応の 2 つの触媒反応に適用し、末端イソプロピル基の立体効果が及ぼす触媒活性への影響を評価した。



1. S. D. Mcann, E. C. Reichert, P. L. Arrechea, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 15027.