

# パラジウム触媒を用いたマレイミドの[3+2]環化付加反応における 2-メチルベンズアミド類の窒素上の配向基効果に関する理論的研究

○吉元 理江<sup>1</sup>、Attila Taborosi<sup>1,2</sup>、Qiyuan He<sup>3</sup>、阿野 勇介<sup>3</sup>、茶谷 直人<sup>3</sup>、森 聖治<sup>1(1)</sup>  
茨城大学大学院理工学研究科、<sup>2</sup>信州大学先鋭材料研究所、<sup>3</sup>大阪大学大学院工学研究科)

【緒言】炭素-水素結合の活性化反応を含む環化付加反応は、従来の反応に比べて、基質を事前に活性化する必要がなく、反応の工程数を減らすことができるため、有機合成の分野において非常に重要なものとなっている。2020年に茶谷らによってベンジル位とメタ位の二つの炭素-水素結合活性化を介した位置選択的な[3+2]環化付加反応が開発された[1]。また、当研究室では、8-アミノキノリル配向基を利用したRh(I)触媒マレイミドのアリール化反応も検討し報告した[2]。本研究では[3+2]環化付加反応の詳細な反応経路を解明するとともに、配向基に注目し、2-チオメチルアニリン配向基を2-メトキシアニリン配向基、8-アミノキノリル配向基に変化させた場合についてDFT計算を用いて検討した。

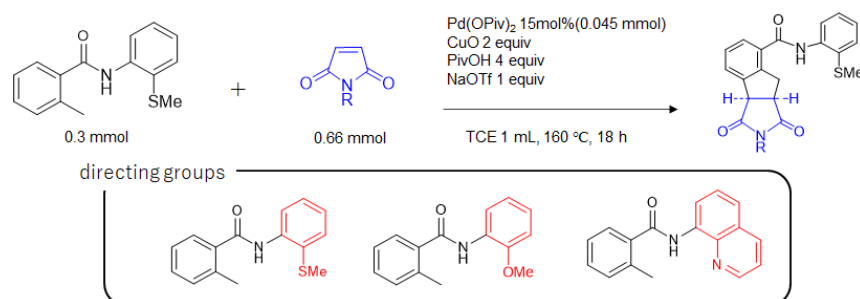


Figure 1. 2つの炭素水素結合活性化段階を含む[3+2]環化付加反応

【計算手法】 Gaussian 16 Rev. B 01 プログラムを用い、M06/def2-SVP レベルを用いて構造最適化及び振動計算を行い、エネルギー一点計算には M06/def2-TZVPP レベルを用いた。また、PCM 法を用いて 1,1,2,2-テトラクロロエタンの溶媒効果を取り入れた。

【結果・考察】提唱された反応経路について検討を行い、結果を比較したところ、最初の炭素-水素結合活性化ステップについては基質部分の歪み、マレイミド挿入ステップについては基質部分とマレイミド間の相互作用がエネルギーに最も影響を与えていることが示唆された。また、2-メトキシアニリン配向基や8-アミノキノリル配向基に比べて2-チオメチルアニリン配向基の場合が最もエネルギー的に有利であることが示唆された。結果の詳細は当日発表する。

## 【参考文献】

[1] Q. He, N. Chatani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 5189-5192 (2020).

[2] A. Taborosi, Q. He, Y. Ano, N. Chatani, S. Mori, *J. Org. Chem.* **87**, 737-743(2022).