

ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応における非共有結合性相互作用の計算化学的解析

(東工大 物質理工¹⁾) ○永島 佑貴¹・阿部 諒太¹・田中 仁¹・田中 健¹

Computational study of noncovalent interactions in Rh-catalyzed [2+2+2] cycloadditions

(¹ Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology)

○Yuki Nagashima,¹ Ryota Abe,¹ Jin Tanaka,¹ Ken Tanaka¹

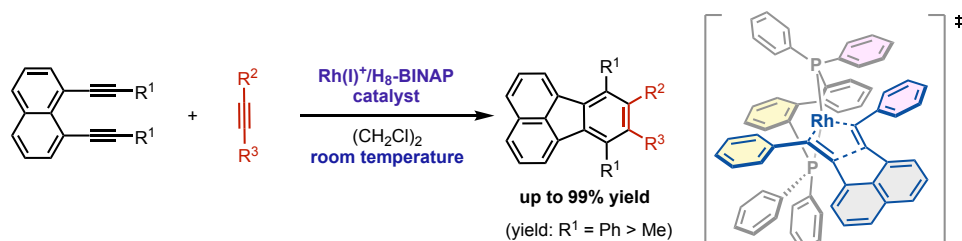
Rh-catalyzed [2+2+2] cycloadditions of alkynes are valuable methods for constructing benzene rings regarding the atom and step economy. Among these, intermolecular [2 + 2 + 2] cycloadditions using diynes and monoynes have been the most widely used in organic synthesis, and they allow diversity-oriented synthesis while limiting the number of isomers produced. During investigations of these [2+2+2] cycloadditions using diynes and monoynes, we unexpectedly noticed the importance of noncovalent interactions. Theoretical and experimental mechanistic studies have demonstrated that noncovalent interactions accelerate sterically demanding [2+2+2] cycloadditions reactions by stabilizing the transition states rather than inducing steric repulsions. We would like to show some examples of interactions in these [2+2+2] cycloadditions.

Keywords : Rhodium; [2+2+2] cycloaddition; noncovalent interaction; DFT calculation

ロジウム触媒を用いたアルキンの [2+2+2] 付加環化反応は、原子効率に優れ、一工程でベンゼン環を与える有用な手法である。特に、ジインとモノインを用いた分子間反応は、交差生成物を効率よく与えるため汎用される。

我々は、このような分子間交差 [2+2+2] 反応の反応機構を計算化学的に解析する過程において、非共有結合性相互作用が反応速度や選択性に影響を与える場合があることに気づいた。例えば、基質のアルキン上に嵩高い置換基が結合している場合、立体障害によって反応速度が低下するのが一般的であるが、特定の置換基においては反応速度がむしろ向上することを見出した。

本発表では、最近取り組んだ [2+2+2] 付加環化反応の機構解析^{1,2)}に加え、下記の [2+2+2] 付加環化反応をモデルとし、金属への配位結合・ $\pi-\pi$ 相互作用・C-H $\cdots\pi$ 相互作用などの幅広い非共有結合性相互作用の重要性を示す³⁾。



1) H. Yokose, Y. Nagashima, S. Kinoshita, J. Nogami, K. Tanaka *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202202542. 2) K. Fujii, Y. Nagashima, T. Shimokawa, J. Kanazawa, H. Sugiyama, K. Masutomi, H. Uekusa, M. Uchiyama, K. Tanaka *Nat. Synth.* **2022**, 1, 365–375. 3) R. Abe, Y. Nagashima, J. Tanaka, K. Tanaka *ACS Catal.* **2023**, 13, in press.