イミダゾリジノン類の Norrish-Yang 反応における 第4級アンモニウム塩添加の影響

(お茶女大理) ○岩田真歩・山田眞二

Effect of addition of quaternary ammonium salts to the Norrish-Yang reactions of imidazolidinones (*Ochanomizu University*) OMaho Iwata • Shinji Yamada

Cation- π interactions can be used to control the conformation of organic molecules and have been reported to be useful in synthetic chemistry.¹⁾

In this study, we investigated the effect of the combination of solvents and quaternary ammonium salts on the stereoselectivity of the products in the Norrish-Yang reactions of imidazolidinone derivatives. When chloroform was used as a solvent, the reaction did not proceed in the absence of an ammonium salt, whereas addition of an ammonium salt caused proceeding the reaction. Furthermore, the energetically unstable cis-form was obtained as a main product. This suggests that the addition of quaternary ammonium salts facilitated the photocyclization reaction due to the cation- π interaction between the substrate and the ammonium salt, and also stabilized the transition state in the formation of cis-form, thereby improving the stereoselectivity. In addition, when Bu₄NBr was added, the formation of a new tricyclic compound was confirmed.

Keywords : cation- π *interaction; photocyclization; Norrish-Yang reaction*

カチオン-π相互作用は有機分子のコンフォメーション制御に利用でき、合成化学において有用である事が報告されている¹⁾。

本研究ではイミダゾリジノン誘導体を基質として用いた Norrish-Yang 反応において、溶媒と第4級アンモニウム塩の組み合わせによる反応生成物の立体選択性への影響を検討した。クロロホルムを溶媒として用いた場合、アンモニウム塩非存在下では反応は進行しないのに対し、アンモニウム塩を添加すると反応が進行した。さらに、エネルギー的に不安定な cis 体が主生成物として得られた。このことから、第4級アンモニウム塩の添加により、基質とアンモニウムとの間にカチオン- π 相互作用が働くことで光環化反応が起こりやすくなり、さらに cis 体生成における反応遷移状態を安定化させた事で立体選択性が向上したと考えられる。

また Bu_4NBr を添加した時、cis 体と trans 体以外の新規 3 環性化合物の生成が確認できた。

1) S.Yamada, Chem. Rev. 2018, 118, 11353-11432.