

カチオン- π 相互作用による α,β -不飽和イミニウム塩の選択的固相 [2+2] 光付加環化反応

(お茶女大院人間文化創成科学) ○本田 悠佳・山田 眞二

Selective [2+2] photodimerization of α, β -unsaturated iminium salts controlled by cation- π interaction in solid-state. (*Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu univ.*)

○Yuka Honda; Shinji Yamada

Controlling the selectivity of [2+2] photodimerization of asymmetric alkenes has received considerable attention because 4 possible isomeric dimers are generally produced. In our laboratory, we have achieved stereoselective [2+2] photodimerization controlled by cation- π interaction. In this study, we investigated selective [2+2] photodimerization of α, β -unsaturated iminium salts in solid-state controlled by cation- π interaction.

The X-ray crystal structures for iminium salt **1** showed a head-to-tail arrangement through cation- π interactions between the two neighboring molecules. In solid-state, the irradiation of iminium salts **1** with a 250W high pressure mercury lamp for 3h afforded (*Z*)-**1** as the major product with syn and anti head-to-tail dimers. The dimers were hydrolyzed with 1.0 M HCl and their structure were determined by X-ray analysis.

Keywords : Cation- π interaction; [2+2] photodimerization; Iminium salt; Solid-state reaction; Stereoselective reaction.

二分子の非対称アルケンの [2+2] 光付加環化反応では、生成可能な光二量体の異性体は四種類あり、生成物の選択性の制御が課題である。当研究室ではカチオン- π 相互作用を利用することで、立体選択的な [2+2] 光反応を達成している¹⁾。本研究では、 α,β -不飽和イミニウム塩を基質とする固相 [2+2] 光付加環化反応において、カチオン- π 相互作用が位置および立体選択性を制御できるか検討した。

1 の結晶について、X線結晶構造解析により配列を確認したところ、カチオン- π 相互作用により、head-to-tail 型の配列を取っていた(Figure 1)。二分子間の C=C 二重結合は平行であり距離が 3.59 Å であることから Schmidt 則を満たしている。**1** の結晶に 250W 高圧水銀ランプを用いて光照射を行った(Scheme 1)。主生成物として異性体(*Z*)-**1** が得られ、その他に二量体 syn-HT 体 **2**、anti-HT 体 **3** が生成した。得られた二量体は 1.0M HCl で加水分解し分離後、X 線結晶構造解析により構造を決定した。

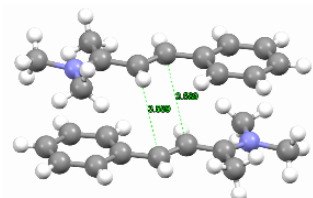
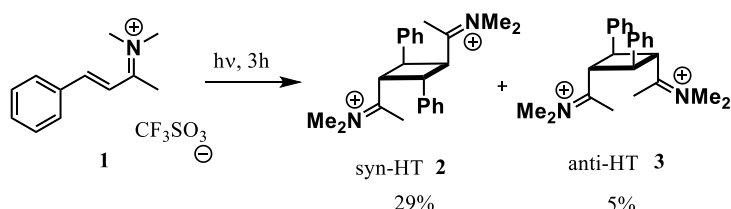


Figure 1. Crystal structure of **1**.



Scheme 1. Photochemical reactions of iminium salt **1**.

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