

## 金属触媒と光触媒を利用するオレフィンへの Z 選択的アルキル置換反応の開発

(山大院創成<sup>1</sup>・山大工<sup>2</sup>) ○中島 悠成<sup>1</sup>・高橋 理愛<sup>2</sup>・西形 孝司<sup>1</sup>

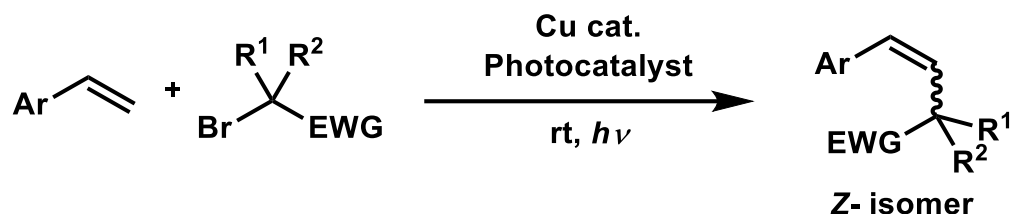
A metal catalyst and an organophotocatalyst enabling Z-selective alkylations of olefins  
(<sup>1</sup>Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University,  
<sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Yamaguchi University) ○Yusei Nakashima,<sup>1</sup> Rina Takahashi,<sup>2</sup> Takashi Nishikata<sup>2</sup>

Functionalizations of olefins, especially transition metal catalyzed arylations and alkylations, have been well established. However, most of these reactions predominantly give *E*-products. On the other hand, it is very difficult to obtain the corresponding thermodynamically unstable *Z*-isomer, selectively. Recently, photoisomerization using photosensitizers has been focused on as one of the methods for the synthesis of *Z*-isomer. Using this photoisomerization, we were trying to develop a reaction system that can achieve both alkylation and photoisomerization at the same time. In this study, we found that the reaction of a styrene derivative and alpha-bromocarbon as a tert-alkyl source selectively gives *Z*-alkylated styrene in the presence of a copper and 4CzIPN, in which a radical alkylation followed by photoisomerization occurs.

**Keywords :** *Z*-alkylation; Photoisomerization; Tertiary Radical Species; Radical Reaction

オレフィンに対する官能基化、特に遷移金属触媒を用いたアリール化やアルキル化は精力的に研究されている。しかしながらそのほとんどにおいて *E* 選択的に反応が進行しており、熱力学的に不安定な *Z* 体を合成することは難しい。近年、*Z*-オレフィン合成法の一つとして光増感剤を用いた光異性化が着目されており、フォトレドックス触媒や有機光触媒など様々な光増感剤を用いた例が報告されている<sup>1)</sup>。我々はこの光異性化を利用し、アルキル化と光異性化を同時に達成可能な反応系を開発できないと期待し本研究に取り組んだ。

様々な検討の結果、銅触媒および光触媒存在下、立体的に嵩高い第三級アルキルラジカル種を用いたアルキル化と光異性化を連続的に行うことでオレフィンへの *Z* 選択的アルキル化を達成した。



1) (a) Singh, K.; Staig, S. J.; Weaver, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5275–5278.

(b) Metternich, J. B.; Gilmour, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11254–11257.

(c) Molloy, J. J.; Schäfer, M.; Wienhold, M.; Morack, T.; Daniliuc, C. G.; Gilmour, R. *Science*, **2020**, *369*, 302–306.