

Ni-フォトレドックス触媒を用いたアルケニルハライドと含窒素複素環化合物の *E/Z* 立体収束的カップリング反応の開発

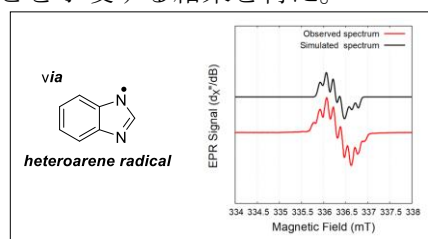
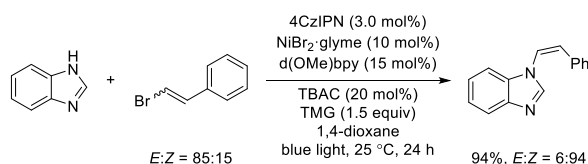
(関西学院大院理工) ○西野 莊大・首藤 航・倉橋 拓也

Nickel-Photoredox-Catalyzed Stereoconvergent Coupling of Alkenyl Halides and Nitrogen-Containing Heterocycles (*Graduate School of Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○Sodai Nishino, Ko Sudo, Takuya Kurahashi

The *N*-alkenylation of nitrogen-containing heterocycles can be accomplished *via* copper-catalyzed direct coupling reactions with alkenyl halides¹⁾, however the reaction of *trans*-bromoalkene gave coupling products, while reaction of *cis*-bromoalkene led to alkyne formation. Hence, the reaction cannot produce the thermodynamically less stable *Z* coupling products. Inspired by the photoisomerization of olefines²⁾, we found that it is possible to synthesize *N*-(1-alkenyl) azoles stereoconvergently by using nickel-photoredox catalyzed coupling reaction of alkenyl halides with azoles as a new synthetic method for *Z*-selective *N*-(1-alkenyl)azoles with stereoisomerization and bond formation. As part of the elucidation of various mechanistic studies, it was found that olefines in both the substrates and the products photoisomerize in the presence of photocatalyst. Furthermore, *in situ* EPR measurements suggested that heteroarene radicals are formed in the reaction system *via* PCET mechanism.

Keywords : *Ni-Photoredox catalysts; Stereoconvergent Reaction; PCET; Photoisomerization; Heteroarene radical*

含窒素複素環化合物の *N*-アルケニル化が銅触媒を用いたアルケニルハライドとの直接カップリング反応により達成されている¹⁾。この反応では、*trans*-ブromoアルケンを反応させるとカップリング生成物が得られるが、*cis*-ブromoアルケンを反応させるとアルキンが生成する。したがって、この反応では熱力学的に不安定な *Z* カップリング生成物を合成することができない。そこでオレフィンの光異性化に着想を得た我々は²⁾、*Z* 体の *N*-(1-アルケニル)アゾールの新たな合成法として、アゾールとアルケニルハライドのカップリング反応を Ni-フォトレドックス二重触媒を用いて立体異性と結合形成を伴いながら立体収束的に行うことが可能であることを見出した。種々の機構解明の一部として、基質と生成物の両方のオレフィンが光触媒存在下、光異性化することが明らかになった。さらに、*in situ* EPR 測定により、ヘテロアレーンラジカルが PCET 機構を経て反応系中で生成していることを示唆する結果を得た。



- 1) M. Taillefer, A. Ouali, B. Renard, and J. Spindler, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5301–5313.
- 2) H. Zhang, Q. Xu, L. Yu, and S. Yu, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 1472–1477.