



# 銅触媒存在下第三級アルキルラジカルによる二種類の異なるオレフィンの配列制御付加反応開発

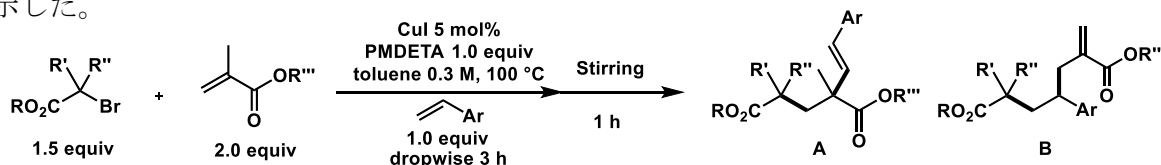
## Tert-alkyl radicals enabling sequence-regulated additions of two different olefins in the presence of a Cu catalyst

佐藤 大祐、松田 恭介、田中 千裕、平田 剛輝、西形 孝司  
(山口大学大学院創成科学研究科)

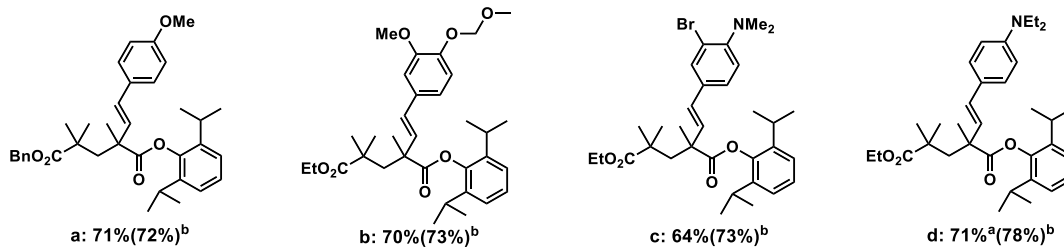
2-ブロモカルボニルから生じる第三級アルキルラジカルと2種類の異なるオレフィンを反応させると共重合反応が進行する。この反応におけるモノマーの配列制御は高分子化学における難題の一つである。一方、低分子合成においても第三級アルキルラジカルとオレフィンの付加配列を制御しながら対応する3成分カップリング生成物を選択的に得ることは困難である<sup>1)</sup>。

ところで我々は以前に、銅触媒存在下で2-ブロモカルボニルとスチレン類を用いた2成分カップリング(付加-脱離型生成物)を達成した<sup>2)</sup>。本反応は原子移動型ラジカル重合反応を形式的に1回で止めた反応である。そこで、本手法をさらに応用し、共重合反応を1回目で止めることができれば、比較的長い脂肪鎖をオレフィンの配列を制御しながら簡便に合成できるのではないかと考えた。

様々な条件検討の結果、スチレン類とメタクリル酸エステル類と2-ブロモカルボニルとを銅触媒存在下で反応させると、オレフィンの配列が制御された生成物 **A** を得ることに成功した。本反応では、オレフィンの反応する順番が異なる生成物 **B** は一切得られず、優れた配列制御性を示した。



最適条件を様々な基質に適用すると、配列制御性を維持しながら幅広い官能基を持つ生成物を収率良く得ることに成功した。本発表では、詳細な条件検討及び基質許容性について説明する。



[a] GPC yield.  
[b] H-NMR yield.

### <参考文献>

1) a) Cao, H.; Jiang, H; Feng, H; Kwan, J. M. C.; Liu, X.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16360-16367. b) Jiang, H.; Seidler, G.; Studer, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *131*, 16680 - 16684.

2) Nishikata, T.; Noda, Y.; Fujimoto, R.; Sakashita, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16372-16375.

### 発表者紹介

氏名 佐藤 大祐 (さとう だいすけ)  
所属 山口大学大学院 創成科学研究科  
化学系専攻  
学年 博士前期課程1年  
研究室 有機化学研究室

