

ニッケル(0)/モノホスフィン触媒を用いた末端アルケンの立体選択的異性化反応と連続的なヒドロアリール化反応

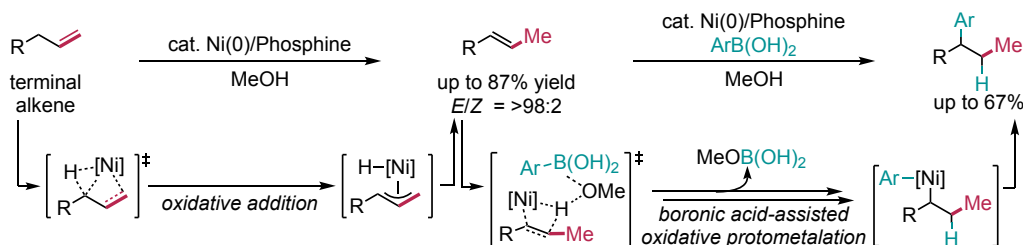
(阪大院工) ○鶴田 拓也・岩本 紘明・生越 専介

Stereoselective Isomerization of Terminal Alkenes and Tandem Hydroarylation with Nickel(0)/Monophosphine Catalyst (*Graduate School of Engineering, Osaka University*)
○Takuya Tsuruta, Hiroaki Iwamoto, Sensuke Ogoshi

The stereoselective synthesis and functionalization of alkenes are essential molecular transformation in organic synthesis. With regard to the isomerization of alkenes by nickel catalysts, the stereoselectivity often was low, and highly reactive additives such as organometallic reagents were required. The hydroarylation is one of the most efficient molecular transformation reactions for the construction of complex molecules. However, there are some limitations to the substrate scope. In this study, we found that the reaction of terminal alkenes with the nickel(0)/phosphine catalyst in methanol selectively afforded the corresponding (*E*)-alkenes. Furthermore, sequential hydroarylations occurred when aryl boronic acids were added under the same reaction conditions. The mechanistic studies suggested that the isomerization reaction would proceed via the oxidative addition of a benzylic C–H bond to the nickel center. Furthermore, the oxidative protometallation of alkene activated by the boronic acid was newly found as an important step in the hydroarylation.

Keywords : Nickel Catalyst; Alkene; Isomerization; Hydroarylation

内部アルケンの立体選択的合成および官能基化は有機合成化学上、重要な分子変換反応である。一方で、ニッケル触媒を用いた異性化反応による、内部アルケンの立体選択的合成反応では、その選択性や反応性の低いものや、高い反応性を有する添加剤を必要とするものなどが多く知られている¹⁾。また、得られる内部アルケンに対するヒドロアリール化は、効率的な分子変換反応であるが、その研究例は未だ少なく、基質適用範囲に制限がある²⁾。本研究では、ニッケル(0)/ホスフィン配位子触媒存在下、末端アルケンを経由してメタノール溶媒中で反応させることで異性化が進行し、立体選択的に(*E*)-アルケンが得られた。さらに、異性化と同一反応条件にアリールボロン酸を添加すると、アルケンの異性化に続くヒドロアリール化が進行することを見出した。反応機構研究から、異性化反応ではベンジル位 C–H 結合の酸化的付加を経由することが示唆された。一方、ヒドロアリール化反応では、アリールボロン酸により活性化されたアルケンの酸化的プロトメタル化を経由することが新たに示唆された。



1) Kapat, K.; Sperger, T.; Guven, F.; Schoenebeck, F. *Science* **2019**, 363, 391.

2) He., Y.; Liu, C.; Yu, L.; Zhu, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 9186.