

## ニッケル／光触媒協働系による末端アルケンの選択的異性化反応

(京大院理<sup>1</sup>・北大院薬<sup>2</sup>・京大白眉<sup>3</sup>) ○田宮 一樹<sup>1</sup>・佐々木 航<sup>2</sup>・東田 皓介<sup>1</sup>・吉野達彦<sup>1,3</sup>・松永 茂樹<sup>1,2</sup>

Selective Isomerization of Terminal Alkene via Nickel/Photoredox Co-catalysis (<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Kyoto University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University*, <sup>3</sup>*The Hakubi Center for Advanced Research, Kyoto University*) ○Kazuki Tamiya,<sup>1</sup> Wataru Sasaki,<sup>2</sup> Kousuke Higashida,<sup>1</sup> Tatsuhiko Yoshino,<sup>1,3</sup> Shigeki Matsunaga<sup>1,2</sup>

Selective isomerization of alkenes is an attractive method for the synthesis of internal alkenes. However, selective isomerization of simple terminal alkenes is challenging due to the over-isomerization to form multiple isomeric mixtures. In this work, we have found that a novel nickel complex/photocatalyst co-catalytic system enables selective isomerization that stops after a single isomerization.

We designed and synthesized a new ligand that has a quinoline skeleton and a basic amino group. The use of a pre-formed nickel complex with this new ligand and a photoredox catalyst for the isomerization reaction of a terminal alkene under blue LED light irradiation afforded the desired isomer in 50% yield. We also conducted several control experiments with other phosphorous and nitrogen ligands or without irradiation, confirming that a nickel complex which contains our new ligand and visible light irradiation were essential for this reaction.

**Keywords :** Isomerization; Terminal alkene; Nickel catalyst; Photoredox catalyst; PN ligands

アルケンの選択的異性化反応は内部アルケンの合成手法として有力な反応である。しかし、単純末端アルケンに対する異性化を選択的に行うことは困難であり、これまでの報告例ではさらなる異性化が競合するため、複数の位置異性体混合物が生成するのが一般的であった。今回我々は、新規ニッケル錯体と光触媒の協働系を用いることで、異性化が一段階で留まる選択的な反応系を開発した。

本研究に当たって、キノリン骨格およびアミン塩基部位を有する新規配位子を設計、合成した。合成した配位子をあらかじめニッケルに対して錯形成させた触媒と光酸化還元触媒を用い、光照射条件で反応を行ったところ、目的の異性化体が 50%収率で得られた。また、その他のリン、窒素配位子のニッケル錯体を用いた条件や消光条件での対照実験によって、本反応には先述した新規に開発したニッケル錯体が特異的に有効であること、光照射条件が必須であることが確認された。

