

σ -アルキニルナフトール誘導体の分子内ヒドロパラジウム化による空气中で安定なパラジウム(II)-(σ -ヘテロアリール)錯体の合成

(熊大院先端科学) ○荒江 祥永・入江 亮

Preparation of Air-stable Palladium(II)-(σ -heteroaryl) Complexes via Intramolecular Hydropalladation of σ -Alkynynaphthol Derivatives (*Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University*) ○Sachie Arae, Ryo Irie

Preparation and isolation of the compounds with metal-carbon bonds (“organometallic compounds”) are of potential importance in the development of various transition-metal catalyzed reactions, and the understanding those reaction mechanisms. Many of those compounds were prepared by oxidative addition or transmetalation. Here, we would like to report an easy protocol for the preparation of palladium(II)-(σ -heteroaryl) complexes via intramolecular hydropalladation of σ -alkynynaphthol derivatives. This is illustrated by a reaction of the substrate **1** and $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, which provided the palladium(II) complex **3** in the presence of K_2CO_3 with good yield. Surprisingly, the palladium complex **3** thus obtained was air stable, and purified by silica-gel column chromatography. Details of the preparation and the reactivity of palladium(II)-(σ -heteroaryl) complexes will be reported in this presentation.

Keywords : *Hydropalladation; Palladium Complex; σ -Heteroaryl Complex; Intramolecular Cyclization; Alkyne; Organometallic Compound*

遷移金属錯体を用いる触媒的有機合成反応では、様々な有機金属錯体が反応中間体として関与している。それらを単離し、構造や反応性を明らかにすることは、触媒サイクルの解明や新たな反応開発へとつながることから、重要な課題である。これらの有機金属錯体は、多くの場合、酸化的付加やトランスメタル化によって調製されている。今回、我々は σ -アルキニルナフトール誘導体の分子内ヒドロパラジウム化により、空气中で安定なパラジウム(II)-(σ -ヘテロアリール)錯体を初めて単離することに成功したので報告する。

σ -アルキニルナフトール誘導体 **1** に対してパラジウム錯体 **2** を作用させたところ、反応は全く進行せず原料を回収した。一方、同様の反応を炭酸カリウム存在下検討したところ、反応は円滑に進行し、目的とするパラジウム錯体 **3** が得られた。また、錯体 **3** は空气中で安定で、シリカゲルカラムにより容易に精製することができることもわかった。発表では、反応の詳細と、得られる錯体 **3** の反応性について報告する。

