

# 遷移金属錯体触媒を用いる効率的・選択的合成反応の研究

## Study on the Effective and Selective Synthetic Reaction with Transition Metal Catalysts

石井 昭彦<sup>1\*</sup>、中田 憲男<sup>1</sup>、芦田 彪<sup>2</sup>、加藤 淳一<sup>2</sup>、新井 輝明<sup>2</sup>、森 さやか<sup>2</sup>  
Akihiko Ishii,<sup>1\*</sup> Norio Nakata,<sup>1</sup> Takeshi Ashida,<sup>2</sup> Jun-ichi Kato,<sup>2</sup> Teruaki Arai,<sup>2</sup> and  
Sayaka Mori<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 埼玉大学 大学院理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

<sup>2</sup> 株式会社ハイテック

Hitec Co., Ltd

### Abstract

The oxidative addition of  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-nb})(\text{PPh}_3)_2]$  with a sterically hindered thiol TripSH (Trip = 9-triptycyl) in toluene afforded *cis*-hydrido(thiolato) Pt(II) complex  $\text{PtH}(\text{STrip})(\text{PPh}_3)_2$  as thermally and moisture stable colorless crystals in 91% yield. The thermal reaction of  $\text{PtH}(\text{STrip})(\text{PPh}_3)_2$  gave the corresponding thiaplating cycle. The first stable dihydrogermyl(hydrido) platinum(II) complex  $\text{PtH}(\text{GeH}_2\text{Trip})(\text{Ph}_3\text{P})_2$  was synthesized by the oxidative addition reaction of  $\text{TripGeH}_3$  with  $\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{Ph}_3\text{P})_2$  in toluene. The reaction of  $\text{TripGeH}_3$  with  $(\text{dppe})\text{PtCl}_2$  in the presence of  $\text{NaBH}_4$  afforded the corresponding hydrido complex  $\text{PtH}(\text{GeH}_2\text{Trip})(\text{dppe})$  together with bis(germyl) platinum(II) complex  $\text{Pt}(\text{GeH}_2\text{Trip})_2(\text{dppe})$ . The ligand exchange reaction of  $\text{PtH}(\text{GeH}_2\text{Trip})(\text{Ph}_3\text{P})_2$  with  $\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2$  (DCPE) in toluene resulted in the formation of  $\text{PtH}(\text{GeH}_2\text{Trip})(\text{dcpe})$  in the moderate yield. Thermal rearrangement of  $\text{Pt}(\text{GeH}_2\text{Trip})_2(\text{dppe})$  in toluene at 60 °C gave digermyl(hydrido) complex  $\text{PtH}[\text{Ge}(\text{HTrip})\text{GeH}_2\text{Trip}](\text{dppe})$  in high yield.

**Key Words:** Platinum, Sulfur, Germanium, Hydrido complex, Metallacycle

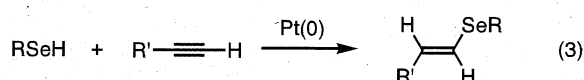
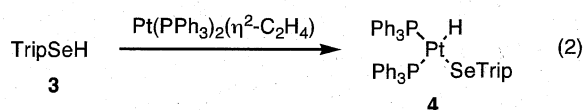
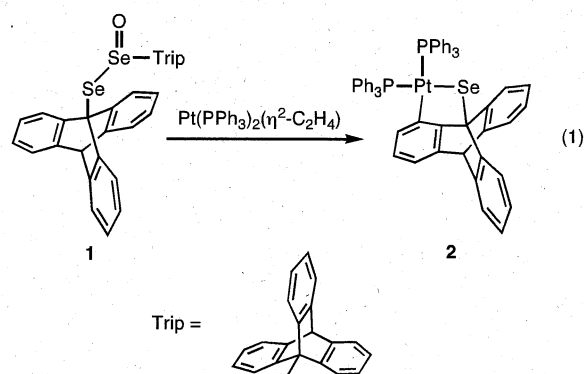
### 1. 序

我々は、セレンセレンナート  $\text{TripSe}(\text{O})\text{SeTrip}$  (1、Trip = 9-トリプチシル) と白金 0 価錯体  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$  との反応でセレナプラチナサイクル **2** が生成することを見いだしている (式 1) [1]。この反応では、白金-セレン結合の生成とともに、

白金-炭素結合が形成され、芳香族 C-H 結合の活性化 (メタル化) が起こっている。さらに、この反応の経路を明らかにする研究の過程で、セレンール  $\text{TripSeH}$  (3) と白金 0 価錯体との反応により、ヒドリド-セレンラト白金(II)錯体 **4** を単離、構造決定することに成功した (式 2) [1]。ヒドリド-セレンラト白金(II)錯体は式 3 に示すような白金触媒を用いる、セレンールのアルキン類への付加反応 (ヒドロセレネーション反応) の中間体として興味もたれ

\* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 2 5 5  
電話 : 048-858-3394 FAX : 048-858-3394  
Email : ishiiaki@chem.saitama-u.ac.jp

ているが[2]、**4** は安定に単離されたヒドリド-セレンオラト白金(II)錯体として初めての例である。



一般に、ヒドリド-遷移金属錯体は不安定であるが、9-トリブチシル基のような高い置換基を用いることで安定に合成、単離されると期待される。本研究では、TripSeH と類似の化合物である、9-トリブチセンチオール (TripSH、**5**) および 9-トリブチシルゲルマン (TripGeH<sub>3</sub>、**6**) と白金 0 価錯体の反応について検討した。

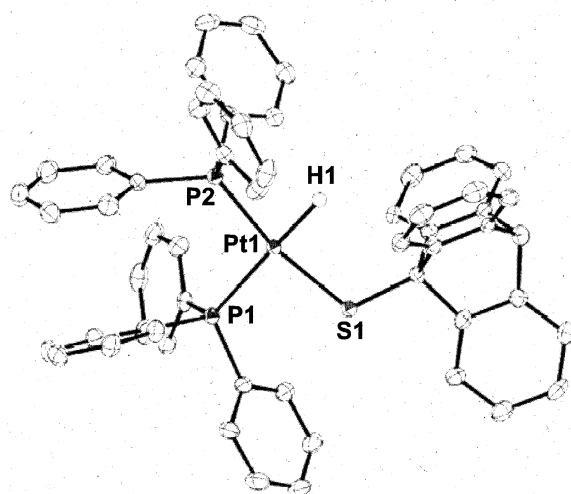
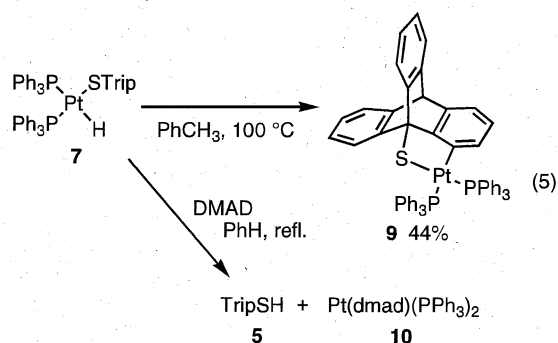
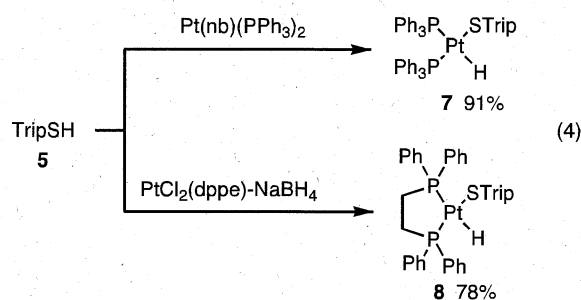


## 2. 結果と考察

### 2.1 9-トリブチセンチオール (TripSH、**5**) と白金(0)錯体の反応[3]

9-トリブチセンチオール (**5**) と Pt(nb)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (nb = ノルボルネン) あるいは PtCl<sub>2</sub>(dppe)-NaBH<sub>4</sub> との反応ではそれぞれ対応するヒドリド-チオラト錯体 **7** (図 1) および **8** が高収率で生成した (式 4)。ヒドリド錯体 **7** をトルエン中 100°C で加熱すると、チオプラチナサイクル **9** が 44% の収率で生成した。錯体 **8** とジメチルアセチレンジカルボキシレート

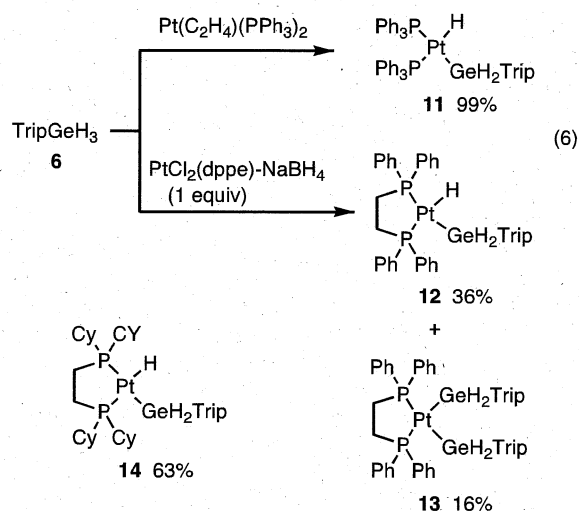
(DMAD) との反応では付加体は生成せず、チオール **5** と DMAD-白金錯体 **10** が生成した (式 5)。期待したヒドロチオレーションよりもチオール **5** への還元的脱離が優先することがわかった。



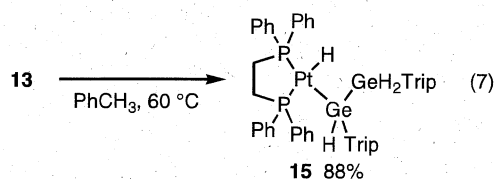
**Fig. 1.** ORTEP drawing of **7** (30% thermal ellipsoids). Two solvated CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (deg): Pt1-S1 = 2.3172(12), Pt1-H1 = 1.684(10), Pt1-P1 = 2.3411(12), Pt1-P2 = 2.2511(12), S1-Pt1-H1 = 88(2), P1-Pt1-P2 = 103.25(4), P1-Pt1-S1 = 90.51(4), P2-Pt1-H1 = 78(2), P2-Pt1-S1 = 165.75(4), P1-Pt1-H1 = 178(2).

## 2.2 9-トリブチルゲルマン (TripGeH<sub>3</sub>, **6**) と白金(0)錯体の反応[4]

第一級ゲルマンである 9-トリブチルゲルマン (**6**) と Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> あるいは PtCl<sub>2</sub>(dppe)-NaBH<sub>4</sub> とを反応させると、対応するゲルミル-ヒドリド錯体 **11** および **12** が得られたが、後者の反応ではビス(ゲルミル)錯体 **13** も生成した (式 6)。ヒドリド錯体 **11** に DCPE [1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィン)エタン] を作用させると配位子交換が起こり **14** (図 2) が生成した。

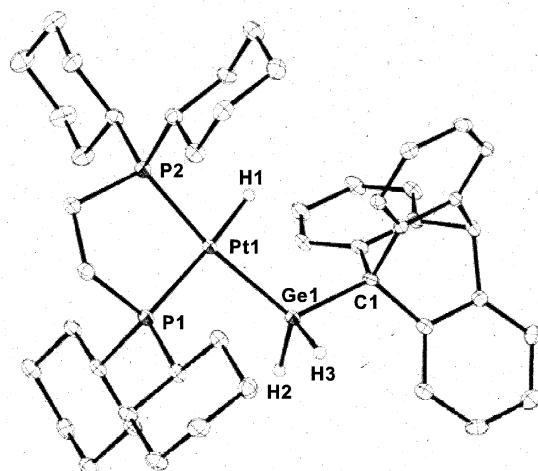


ビス(ゲルミル)錯体 **13** をトルエン中 60°C で加熱するとジゲルミル錯体 **15** が生成した (式 7)。生成経路として、**13** からの還元的脱離による Pt(dppe) とジゲルマン TripGeH<sub>2</sub>GeH<sub>2</sub>Trip の生成と再反応などが考えられる。



## 3. まとめ

以上のように、嵩高い置換基をもつチオールおよびゲルマンと白金(0)錯体との反応により、それぞれ対応するヒドリド-チオラト錯体およびゲルミル



**Fig. 2.** ORTEP drawing of PtH(GeH<sub>2</sub>Trip)(dcpe) **14** (30% thermal ellipsoids, two CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a toluene molecules and hydrogen atoms except H1, H2, and H3 were omitted for clarity). Selected bond lengths (Å): Pt1–Ge1 = 2.4162(4), Pt1–P1 = 2.2875(9), Pt1–P2 = 2.2635(10), Pt1–H1 = 1.55(4), Ge1–C1 = 2.017(3). Selected bond angles (°): P1–Pt1–P2 = 87.63(3), Ge1–Pt1–P1 = 99.63(3), Ge1–Pt1–H1 = 84.0(16), P2–Pt1–H1 = 88.9(16), Ge1–Pt1–P2 = 171.95(3), P1–Pt1–H1 = 175.3(15).

ヒドリド錯体の合成に成功した。これらのヒドリド錯体は、ヒドロチオレーション反応やヒドロゲルミレーション反応の中間体と考えられるので、これらとアルキン類との反応を詳細に検討する予定である。

## 参考文献

- [1] A. Ishii, N. Nakata, R. Uchiumi, K. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2661-2664 (2008).
- [2] V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya, G. G. Aleksandrov, I. L. Eremenko, *Organometallics*, **22**, 1414-1421 (2003).
- [3] N. Nakata, S. Yamamoto, W. Hashima, A. Ishii, *Chem. Lett.*, in press.
- [4] N. Nakata, S. Fukazawa, A. Ishii, *Organometallics*, **2009**, *28*, 534-538.