

## ロジウム-パラジウム二核錯体の合成と反応

(東工大理) ○田中 賢吾・岩澤 伸治・鷹谷 絢

Syntheses and Reactivities of Rhodium-Palladium Bimetallic Complexes (*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Kengo Tanaka, Nobuharu Iwasawa, Jun Takaya

Previously, we reported the efficient synthesis of a bimetallic Al-Pd complex **2** using 6,6''-bis(diphenylphosphino)terpyridine **1** as a scaffold for the metal-metal bond. The Al-Pd complex exhibited high catalytic activity for hydrosilylation of CO<sub>2</sub>. In this study, we report synthesis, structure, and reactivity of Rh-Pd bimetallic complexes expecting that the introduction of rhodium instead of aluminum would lead to new reactivity with its photoreactivity and redox activity.

We succeeded in synthesizing a mononuclear rhodium complex by the reaction of the ligand **1** and RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. Complexation with Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> afforded a neutral Rh-Pd bimetallic complex **3** in good yield. The structures of **3** was determined by X-ray structural analysis, and their photophysical and redox properties were investigated by UV-Vis spectroscopy and CV measurements. After investigation reactivity of **3**, it was found that **3** displays catalytic activity for hydrogenation of CO<sub>2</sub> using hydrogen as a reductant to give formate. The same reaction did not proceed with the Al-Pd bimetallic complex **2** as a catalyst, thus demonstrating the reactivity difference in hydrogen activation ability depending on the metals.

**Keywords** : Rhodium; Palladium; Pincer type complex; Bimetallic complex

以前我々は、6,6''-ビス(ジフェニルホスフィノ)テルピリジン **1** を鑄型配位子とすることでAl-Pd二核錯体**2**の合成に成功し、これがCO<sub>2</sub>のヒドロシリル化反応に対して高活性を示すことを報告している。本研究では、アルミニウムの代わりに遷移金属であるロジウムを導入することで、光応答性や酸化還元挙動を活かした新たな反応性が発現することを期待し、Rh-Pd二核錯体の合成と反応性の調査を行った。

配位子**1**に対してRhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>Oを作用させることでロジウム単核錯体を合成した後、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub>との錯体化を行い、中性Rh-Pd二核錯体**3**の合成に成功した。**3**の構造はX線構造解析により決定し、またUV-Visスペクトル測定やCV測定によってその光物性や酸化還元挙動を明らかとした。**3**の反応性について検討した結果、CO<sub>2</sub>の水素化によるギ酸生成反応に触媒活性を示すことを見出した。同条件下でAl-Pd二核錯体**2**を触媒としても反応が進行しないことから、金属の違いによる水素活性化能の違いを明らかにすることができた。

