

ジシリケート配位子で支持されたロジウム多核錯体の合成および反応性

(産総研¹⁾ ○石坂 悠介¹、松本 和弘¹、崔 準哲¹

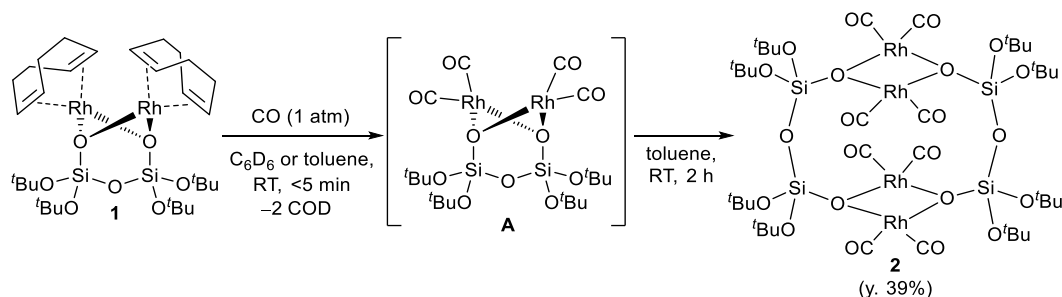
Synthesis and Reactivity of Multinuclear Rhodium Complexes Bearing Tetra-*tert*-Butoxy Disilicate Ligand (¹*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Yusuke Ishizaka¹, Kazuhiro Matsumoto¹, Jun-Chul Choi¹

Rhodium complexes with multidentate siloxide ligands, which can be used as a model for silica-supported metal catalysts, have rarely been reported. In this work, a dinuclear rhodium complex bearing a tetra-*tert*-butoxy disilicate ligand $\{\text{Rh}(\text{COD})\}_2\{\mu\text{-(OSi(O}^t\text{Bu)}_2)_2\text{O}\}$ (**1**) was synthesized and its basic reactivity was investigated. In the reaction of **1** with carbon monoxide, after the formation of $\{\text{Rh}(\text{CO})_2\}_2\{\mu\text{-(OSi(O}^t\text{Bu)}_2)_2\text{O}\}$ (**A**) as an intermediate, a tetranuclear rhodium complex $[\{\text{Rh}(\text{CO})_2\}_2\{\mu\text{-(OSi(O}^t\text{Bu)}_2)_2\text{O}\}]_2$ (**2**) was formed via spontaneous dimerization. The dimerization of **A** could be attributed to the relatively weak electron-donating ability of the tetra-*tert*-butoxy disilicate ligand.

Keywords : Disilicate ligand, Tetranuclear complex, Rhodium, Spontaneous dimerization, Carbon monoxide

シリケート配位子で支持されたロジウム錯体は、均一系触媒としてだけでなく、シリカ担持金属錯体触媒の均一系モデルとしても利用されている。しかし、既報のロジウムシリケート錯体のほとんどは、単座シリケート配位子を有する錯体であり、多座シリケートで支持されたロジウム錯体の構造や反応性には未解明な点が残る。

本研究¹⁾では、四つの *t*-BuO 基を含むジシリケート配位子で支持されたロジウム二核錯体 $\{\text{Rh}(\text{COD})\}_2\{\mu\text{-(OSi(O}^t\text{Bu)}_2)_2\text{O}\}$ (**1**)を合成し、その基礎的な反応性を明らかにした。錯体 **1** と一酸化炭素との反応では、ロジウム二核錯体 $\{\text{Rh}(\text{CO})_2\}_2\{\mu\text{-(OSi(O}^t\text{Bu)}_2)_2\text{O}\}$ (**A**) が中間体として生成した後、自発的な二量化によりロジウム四核錯体 $[\{\text{Rh}(\text{CO})_2\}_2\{\mu\text{-(OSi(O}^t\text{Bu)}_2)_2\text{O}\}]_2$ (**2**)を与えることが分かった。既報文献との比較から、この自発的な二量化は、*t*-BuO 基で置換されたジシリケート配位子の比較的弱い電子供与能に起因しており、ジシリケート配位子上の置換基が錯体の構造や反応性に影響を与えることが示唆された。本発表では、**1** とトリメチルホスフィンとの反応についても合わせて報告する。



1) Y. Ishizaka, K. Matsumoto, K. Sato, J.-C. Choi, *New J. Chem.*, **2022**, *46*, 16040.