

イミノホスホナミドゲルミレン配位子を有するロジウム(I)錯体の合成と性質

(埼玉大院理工) ○上山 翔太・高橋 慎太郎・中田 憲男・石井 昭彦

Synthesis and property of rhodium(I) complexes bearing iminophosphonamido-germylene ligands (*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○ Shota Kamiyama, Shintaro Takahashi, Norio Nakata, Akihiko Ishii

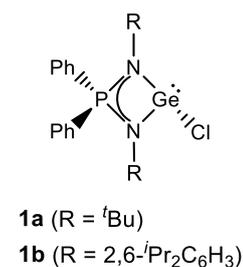
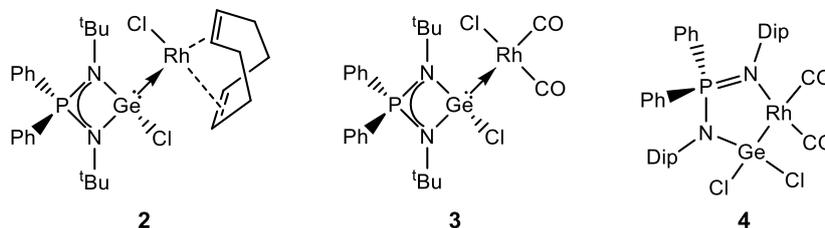
We are investigating the synthesis and properties of a series of divalent species of heavier group 14 elements supported by iminophosphonamide ligands¹⁻³). Herein we present the coordination chemistry of iminophosphonamido-chlorogermynes toward Rh(I) complexes.

Treatment of germylene **1a** bearing a ^tBu-substituted iminophosphonamide ligand with 0.5 molar equivalent of [RhCl(cod)]₂ furnished the corresponding germylene-Rh(I) complex **2**. The reaction of **2** with CO gas gave dicarbonyl complex **3** quantitatively. On the other hand, the reaction of **1b** supported by a Dip-substituted iminophosphonamide ligand (Dip = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃) with [RhCl(cod)]₂ under CO atmosphere afforded ring-expanded germarhodacycle **4**.

Keywords : Iminophosphonamide ligand; Germylene; Rhodium; σ -donor

当研究室では、分子内に Lewis 塩基部をもつモノアニオン性配位子であるイミノホスホナミドを導入した一連の高周期 14 族元素二価化学種の合成と性質について研究している¹⁻³)。本研究では、窒素上に異なる置換基を有するイミノホスホナミドクロロゲルミレンの配位化学として、Rh(I)錯体である[RhCl(cod)]₂との反応を検討したので報告する。

窒素上の置換基が ^tBu 基であるゲルミレン **1a** と [RhCl(cod)]₂ との反応では、対応するゲルミレン錯体 **2** が生成し、さらに CO との反応によりカルボニル錯体 **3** を得た。**1a** のドナー性を見積もるため、錯体 **3** の IR 測定を行ったところ、**1a** が NHC と同程度の σ -ドナー性を有することが明らかとなった。一方、窒素上の置換基がより嵩高い 2,6-ジイソプロピルフェニル基(Dip)であるゲルミレン **1b** と [RhCl(cod)]₂ との反応は CO 雰囲気下で進行し、環拡大したゲルマロダサイクル **4** が生成した。



1) Takahashi, S.; Sekiguchi, J.; Ishii, A.; Nakata, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 4055–4059.

2) Takahashi, S.; Ishii, A.; Nakata, N. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 3203–3206.

3) Nakaya, K.; Takahashi, S.; Ishii, A.; Boonpalit, K.; Surawatanawong, P.; Nakata, N. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 14810–14819.