配位不飽和鉄(II)ジシリル錯体における配位子交換

(東大院工¹・東大生産研²) ○中川 峰里¹・砂田 祐輔^{1,2}

Ligand substitution reaction on coordinatively unsaturated iron(II) disilyl complexes

(¹School of Engineering and ²Institute of Industrial Science, The University of Tokyo) O Minesato Nakagawa¹, Yusuke Sunada^{1,2}

It is well known that the organosilyl ligands can effectively contribute to create the coordinatively unsaturated transition metal complexes because they show strong electron donating property as well as strong *trans*-influence. Thus, we have focused on the synthesis of a series of transition metal silyl complexes, and described the catalytic performance of the obtained complexes.

Recently, we have reported the synthesis of a 14 electron coordinatively unsaturated iron disilyl complex, Fe[Si(SiMe₃)₃]₂(THF)₂ (1). The characteristics of this complex is that two THF ligands on the iron center can be exchanged to two pyridine ligands¹. In this presentation, we wish to report the details about the ligand substitution reaction of 1 with various two electron donating ligands. As a consequence, it was found that the introduction of the mesityl isocyanide led to the formation of six coordinated octahedral Fe(II) disilyl complex in which a rearrangement of the ligand skeleton on the supersilyl moiety took place. The reactions with other auxiliary ligands will also be described in this presentation.

Keywords: Iron; Organosilyl Ligand; Ligand Substitution; Coordinatively Unsaturated; Isocyanide

有機ケイ素配位子は、金属中心への強い電子供与性と強いトランス影響を示すため、配位的に不飽和な錯体の効果的な構築・安定化に寄与することが知られている。そのため当研究室ではこれまで、様々な構造を持つ有機ケイ素化合物を配位子とする一連の遷移金属シリル錯体の合成を行ってきた。中でも近年、supersilyl 配位子を持つ配位不飽和な鉄(II)ジシリル錯体 $Fe[Si(SiMe_3)_3]_2(THF)_2$ (1)を合成し、鉄上の THF 配位子が2 電子供与配位子である pyridine と容易に交換可能であることを見出している。

そこで本研究では、錯体 1 の THF 配位子の交換反応に関するさらなる知見を得るべく、種々の 2 電子供与配位子との反応を検討した。その結果、 π 受容性配位子である mesityl isocyanide との反応では、supersilyl 配位子内の骨格変換が進行するとともに、6 配位八面体構造を持つ鉄(II)ジシリル錯体が得られることが分かった。他の 2 電子供与配位子との反応についても併せて報告する。

$$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si} \xrightarrow{\text{THF}} + 4 \xrightarrow{\text{NC}} \text{Me}_2\text{Si} \xrightarrow{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3} \\ (\text{Me}_2\text{Si})_3\text{Si} \xrightarrow{\text{NC}} \text{NC} \xrightarrow{\text{Me}_2\text{Si}} \text{NC} \\ \text{MesNC} \xrightarrow{\text{NC}} \text{NC} \xrightarrow{\text{NC}} \text{NC} \\ \text{NC} \xrightarrow{\text{NC}} \text{NC} \xrightarrow{\text{NC}} \text{NC} \\ \text{NC} \xrightarrow{\text{NC}} \text{NC} \xrightarrow{\text{NC}} \text{NC} \\ \text{NC} \xrightarrow{\text{NC}} \text{NC} \xrightarrow{\text{NC}} \text{NC} \\ \text{MesNC} \xrightarrow{\text{NC}} \xrightarrow{\text{NC}} \text{NC} \\ \text{NC} \xrightarrow{\text{NC}} \xrightarrow{\text{NC}} \text{NC} \\ \text{NC} \xrightarrow{\text{NC}} \xrightarrow{\text{NC}}$$

This work was supported by a project of Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology (KISTEC). 1) Arata, S. and Sunada, Y., *Dalton. Trans.*, 2019, **48**, 2891.