

## 有機ケイ素配位子の骨格変換を伴うマンガン(II)ジシリル錯体上での配位子交換

(東大院工<sup>1</sup>・東大生研<sup>2</sup>) ○川渕 陽介<sup>1</sup>・鈴木 拓真<sup>1</sup>・和田 啓幹<sup>1,2</sup>・砂田 祐輔<sup>1,2</sup>  
 Ligand Exchange Reactions on Manganese(II) Disilyl Complexes Involving Skeletal Rearrangement of Organosilyl Ligands (<sup>1</sup>*Department of Applied Chemistry, School of Engineering, and* <sup>2</sup>*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Yosuke Kawabuchi,<sup>1</sup> Takuma Suzuki,<sup>1</sup> Yoshimasa Wada,<sup>1,2</sup> Yusuke Sunada,<sup>1,2</sup>

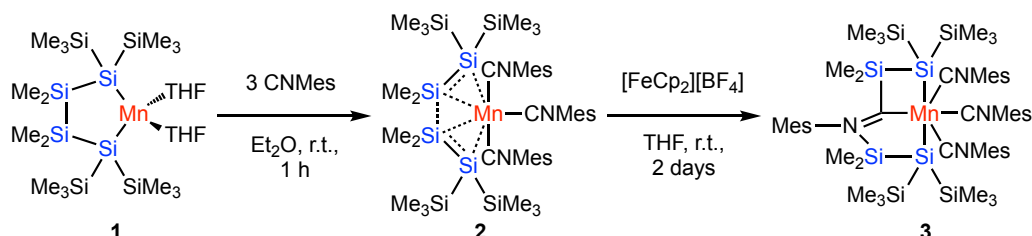
Organosilyl ligands are known to exhibit strong electron donating property and *trans*-influences, thus they contribute to construct the highly coordinatively unsaturated transition metal complexes. Recently, we found that coordinatively unsaturated manganese complex **1** were synthesized in high yield from the reaction of the linear silyl dianion and MnBr<sub>2</sub>.

In this study, first, we investigated ligand exchange reactions between THF ligands of **1** and various auxiliary ligands showing different electronic and structural properties. As a result, it was revealed that coordination geometry around the manganese center was changed depending on the used auxiliary ligands, and the skeletal rearrangement of the chelating organosilyl ligand was observed when bulky aryl isocyanides were used. Next, to gain further insight into the molecular structure of **2**, oxidation reaction of **2** was performed by using one electron oxidant, and we found that the isocyanide ligand was formally inserted into the inner Si–Si bond of the chelating organosilyl ligand (**3**).

**Keywords:** Silicon; Manganese; Disilyl Complexes; Ligand Exchange; Skeletal Rearrangement

有機ケイ素配位子は高い電子供与性とトランス影響を併せ持つことから、配位不飽和な遷移金属錯体の安定化に寄与することが知られている。<sup>1,2)</sup> 当研究室では最近、直鎖状シリルジアニオンと MnBr<sub>2</sub> の反応から、キレート型ケイ素配位子を有する配位不飽和マンガン錯体 **1** が高収率で得られることを見出した。

本研究では、まず、錯体 **1** の THF 配位子と電子的小および構造的に異なる種々の配位子との配位子交換を検討した。その結果、用いる配位子に依存してマンガン上の幾何構造の変化が進行し、かさ高いアリールイソシアニドを用いた場合のみキレート型ケイ素配位子の骨格変換が進行した錯体 **2** が得られた。次に、錯体 **2** の構造に関するさらなる知見を得るために、一電子酸化剤による酸化反応を行ったところ、配位子のイソシアニドが形式的にキレート型ケイ素配位子の内部に存在する Si–Si 結合に挿入することが見出された (錯体 **3**)。その他の検討についても当日報告する。



**Scheme 1.** Synthesis of manganese complexes having organosilyl ligands

- 1) Arata, S.; Sunada, Y. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 2891-2995.
- 2) Saito, K.; Ito, T.; Arata, S.; Sunada, Y. *ChemCatChem*. **2021**, 13, 1152-1156.