Re→C シリル転位によるアニオン性 Cp レニウム錯体の合成と反応

（東工大理）○森田 悠斗・鷹谷 絢

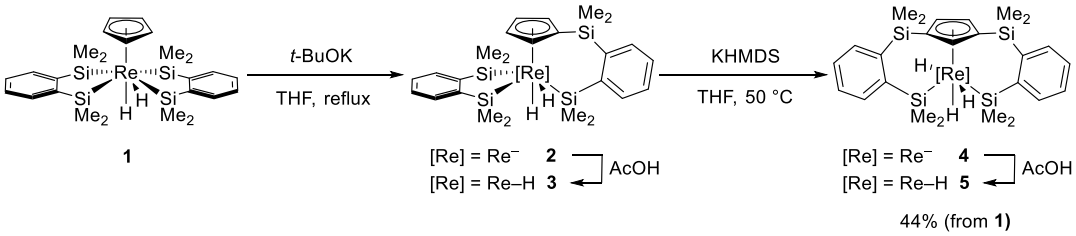
Synthesis and Reactivity of Anionic Cp Rhenium Complexes via Re→C Silyl Migration

(*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Yuto Morita, Jun Takaya

Development of new transition metal complexes having multidentate silyl ligands has been attracting much attention because of strong σ-donisity of silyl ligands and cooperative reactivity of the M－Si bonds. Previously, we reported the synthesis and the structure of a Cp rhenium hydride complex **1** bearing two bidentate silyl ligands derived from 1,2-bis(dimethylsilyl)benzene. In this study we have found the reaction of tetrasilyldihydride complex **1** with *t*-BuOK afforded an anionic trisilyldihydride complex **2** via Re→C silyl migration initiated by deprotonation at the Cp moiety. The anionic hydride complex **2** was protonated with AcOH to afford a neutral trihydride complex **3**. Furthermore, the treatment of **3** with KHMDS induced second Re→C silyl migration to give an anionic disilyltrihydride complex **4** with a *SiCpSi*-pincer type structure, which was converted to a protonated complex **5** in 44% isolated yield from **1**. These results demonstrate a quite rare example of Re→C silyl migration without electron-accepting ligands such as CO, leading to efficient formation of anionic hydride metal complexes.

Keywords : Rhenium; Silyl migration; Silyl ligand; Pincer ligand

多座シリルを有する遷移金属錯体は、シリル配位子の強いσ供与性や M－Si 結合自体の反応を利用したユニークな反応性の発現が期待できることから、その合成研究が注目されている。一方我々の研究グループでは以前、1,2-ビス（ジメチルシリル）ベンゼンを 2 つ有する Cp レニウムヒドリド錯体 **1** の合成と構造を報告した。今回、テトラシリルジヒドリド錯体 **1** に対して *t*-BuOK を作用させたところ、Cp 上での脱プロトンに続き、1 つのシリル配位子が Re から Cp 上へと転位することで（Re→C シリル転位）、アニオン性トリシリルジヒドリド錯体 **2** が生成することを見出した。さらにそのプロトン化体 **3** に対して KHMDS を作用させると、同様の Re→C シリル転位反応が再び進行し *SiCpSi* ピンサー型構造を有するアニオン性ジシリルトリヒドリド錯体 **4** が生成することを、またこれを酢酸でプロトン化することでジシリルテトラヒドリド錯体 **5** が得られることを明らかとした。これらの結果は一酸化炭素のような電子受容性配位子を持たない金属錯体において M→C シリル転位反応を実現し、アニオン性ヒドリド錯体の効率的合成に成功した稀な例として意義深い。



© The Chemical Society of Japan