

配位不飽和マンガン(II)ジシリル錯体の配位子置換反応

(中大理工¹・東大院工²・東大生研³) ○川淵 陽介¹・鈴木 拓真²・砂田 祐輔^{2,3}
 Ligand Exchange Reactions of Coordinatively Unsaturated Manganese (II) Disilyl Complexes
 (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, ³*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Yosuke Kawabuchi,¹ Takuma Suzuki,² Yusuke Sunada,³

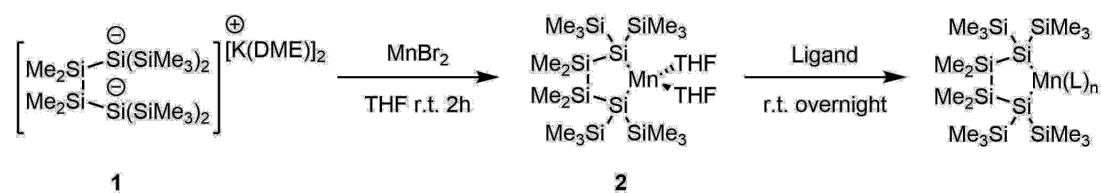
Organosilyl ligands are known to exhibit strong electron donating property and trans influences, thus they contribute to construct the highly coordinatively unsaturated transition metal complexes. Recently, we have reported that coordinatively unsaturated base metal complexes were facily synthesized from the reaction of silyl anions with metal salts, MBr_2 ($M = Fe, Mn$), in a single step via salt metathesis reactions.

In this study, we investigated the ligand exchange reactions of coordinatively unsaturated manganese disilyl complex consisting with chelating disily ligands and two THF ligands on the manganese center which has synthesized from reaction of silyl dianion, $[(Me_3Si)_2SiSiMe_2SiMe_2Si(SiMe_3)_2]^{2-}$, with $MnBr_2$ in THF. We found that the Si-Si bond distances as well as the coordination mode of the chelating disilyl ligand were varied depending on the structural and electronic properties of the used auxiliary ligands.

Keywords: Silicon; Manganese; Disilyl Complexes; Ligand Exchange; Silyl Dianion

有機ケイ素配位子は強い電子供与性とトランス影響を示すため、これらを配位子として有する遷移金属錯体は、電子豊富かつ高度に配位不飽和性を示すことが知られている。当研究室では、有機ケイ素配位子を持ち、特異な構造および反応性を示す金属錯体の合成と機能開発を行なっている。最近、シリルアニオンと金属塩である MBr_2 ($M = Fe, Mn$)との反応により、配位不飽和な金属錯体を一段階の反応で簡便に合成可能であることを見出している¹⁾。

本研究ではまず、直鎖状のシリルジアニオン **1** と $MnBr_2$ との反応を THF 中で行うことで、キレート型有機ケイ素配位子を持つ配位不飽和マンガン錯体 **2** が高収率で得られることを見いだした。併せて、錯体 **2** の Mn 上の 2 分子の THF 配位子の配位子交換反応を、配位子としてσ供与性を示す bipyridine 誘導体や N-ヘテロ環カルベン、およびπ受容性配位子であるイソシアニドなどを用いて検討した。その結果、導入する配位子の構造・電子状態に依存して、キレート型ケイ素骨格内の Si-Si 間の結合距離や、有機ケイ素配位子の配位形態が変化することを見いだしたので報告する。



Scheme 1. Synthesis of manganese complexes

- 1) Arata, S.; Sunada, Y. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 2891-2995