

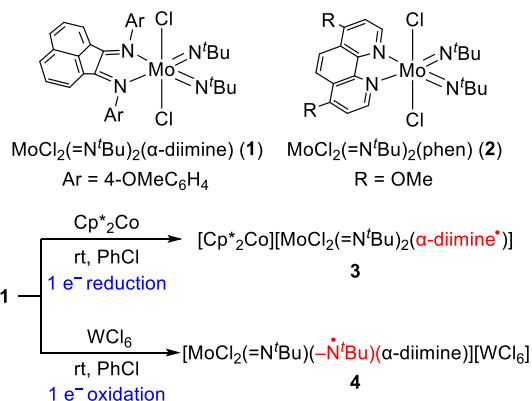
レドックス活性配位子を有するビス（イミド）モリブデン錯体の酸化還元特性と光応答性

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²・阪大院工³) ○上田 瑛太郎¹・草本 哲郎²・劔 隼人³
 Redox Property and Photo-responsivity of Bis(imido)molybdenum Complexes Having Redox-active Ligands (¹*School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ³*Graduate School of Engineering, Osaka University*)
 ○Eitaro Ueda,¹ Tetsuro Kusamoto,² Hayato Tsurugi³

An imido ligand possesses electron-donating character, and its one-electron oxidized form, an imidyl radical, shows high activity for hydrogen atom abstraction from organic substrates. We herein report on the synthesis, redox properties, and photo-responsivities of bis(imido)molybdenum complexes **1** and **2** having redox-active ligands. DFT calculations of **1** clarifies that the HOMO is assignable to the imido ligand while the LUMO is derived from the α -diimine ligand, suggesting that visible light excitation induces the intramolecular charge transfer between the two ligands. The LUMO of **2** is attributed to the molybdenum center, which corresponds to the different redox potentials of the supporting ligand. We examined redox reactions of **1** by chemical reduction and oxidation using Cp^*_2Co and WCl_6 , giving α -diimine radical and imidyl radical complexes. Reactivities of **1** and **2** under visible light irradiation are also presented.

Keywords: *Imido Ligand; Redox-active Ligand; One-electron Oxidation; Hydrogen Abstraction Reaction; Photo-responsivity*

金属-窒素二重結合を有する前周期遷移金属イミド錯体は、不飽和有機化合物との [2+2]-環化付加反応や炭素-水素結合の 1,2-付加反応などを起こす化学種である¹。また、電子豊富なイミド配位子の 1 電子酸化により生じるラジカル性のイミジル配位子が、水素原子引き抜き反応に対して活性を示すことも知られている²。今回われわれは、電子供与性のイミド配位子と電子受容性のレドックス活性配位子を同一分子内に有するモリブデン錯体 **1**、**2** を合成し、その酸化還元特性および光応答性に関する検討を行った。**1** の DFT 計算の結果、HOMO はイミド配位子、LUMO は α -ジイミン配位子に起因しており、可視光励起により配位子間の分子内電荷移動が進行することを示唆する結果を得た。一方、**2** の LUMO はモリブデン中心に見られる。このことはレドックス活性配位子の電子受容能に対応しており、紫外可視吸収測定において **1** が長波長側に吸収を持つこととも一致している。また、錯体 **1** の酸化還元反応を行ったところ、 Cp^*_2Co を用いる還元では α -ジイミン配位子が 1 電子還元されたアニオン性錯体 **3** が、 WCl_6 を用いる酸化ではイミド配位子が 1 電子酸化されたカチオン性錯体 **4** が生成し、それぞれ α -ジイミンもしくはイミド配位子上にラジカルが存在することを ESR 測定により明らかにした。さらに、**1** および **2** の可視光照射下での反応性についても検討したので発表する。



- 1) Tsurugi, H.; Mashima, K.; Arnold, J.; Tonks I. A. *et al. Coord. Chem. Rev.* **2020**, 407, 213118.
- 2) Hursthouse, M. B. *et al. J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 937-950.