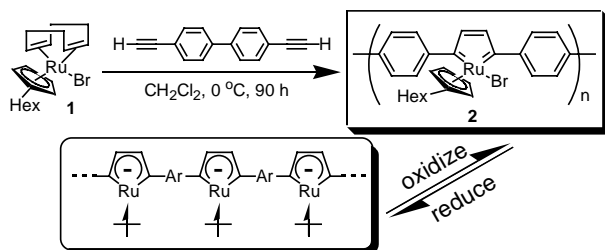


INORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Review

(1) “Synthesis and physical properties of π -conjugated metalla cycle polymers”

A ruthenacyclopentatriene polymer was synthesized by metallacycling polymerization (MCP). The polymer with $M_n = 3400$ and $M_w = 5800$ consisted of identical ruthenacyclopentatriene units. Its UV-vis spectra showed a shift of the π - π^* band to a longer wavelength due to the enlargement of the π -conjugation. The polymer underwent reversible reduction due to the ruthenacycle moiety, and the EPR spectrum of the reduced form in frozen THF indicated ferromagnetic interaction of spins at ruthenacyclopentatriene units.



- 1.(1)-10) *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12420-12421 (2003).
2.-1) *Macromolecular Symposia*, **196**, 27-38 (2003).

(2) “Synthesis and physical properties of azo-conjugated photochromic complexes”

Synthesis, molecular structures, and isomerization behavior or azo-conjugated metalladithiolenes of Ni(II), Pd(II) and Pt(II) with diphenylphosphinoethane as a co-ligand were investigated. While the energy of the reversible trans-to-cis photoisomerization is considerably lower than that of azobenzene, the thermal stability of the cis form is much higher than that of the organic azobenzene derivatives showing similar low-energy trans-to-cis photoisomerization. A novel proton response of the azo group occurs, and the combination of photoisomerization and protonation leads to a novel proton-catalyzed cis-to-trans isomerization, the rate of which correlates with the redox potential of the metalladithiolene moiety.

The trans-cis photoisomerization behavior of azobenzene-bipyridine ligand (dmpAB) was synchronized with coordination of bipyridine moiety to copper. The coordination reaction can be reversibly

controlled with reversible redox reaction of copper, to afford $[\text{Cu}(\text{dmpAB})_2]^+$ in Cu(I) state and free dmpAB in Cu(II) state. UV irradiations to Cu(I) and Cu(II) samples form trans-rich and cis-rich composition, respectively. The results enable us to control the trans/cis isomerization reversibly through Cu(II)/Cu(I) redox and a single UV light.

- 1.(1)-2) *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2964-2973 (2003).
1.(1)-4) *Inorg. Chem.* **42**, 2194-2196 (2003).
1.(1)-9) *Inorg. Chem.* **42**, 6306-6313 (2003).

(3) “Synthesis of magnetically and photonically functional lanthanide complexes”

Lanthanide-quinone and semiquinone complexes with the formula $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{OTf})_3]$ and $[\text{Ln}(\text{L}')_2(\text{OTf})]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ and Yb ; $\text{OTf} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$; $\text{L} =$ aminoquinone ligand; $\text{L}' =$ aminosemiquinone ligand), respectively, were synthesized, and the magnetic interaction between f-electrons and organic radicals was revealed

A tripodal ligand, tris(2-pyridyl)carbinol affords a novel tetradentate coordination mode in homodinuclear lanthanide complexes, which exhibit remarkably short distance between the metal ions. Strong luminescence of Eu(III) and Tb(III) complexes with the ligand demonstrate that the ligand has a suitable excited state for energy transfer from the ligand to Eu(III) and Tb(III) center.

- 1.(1)-3) *Chem. Lett.* **32**, 286-287 (2003).
1.(1)-11) *Inorg. Chem.* **42**, 6977-6979 (2003).

(4) “Physical properties of electrochemically deposited metal nanoparticle films”

The electrodeposition phenomenon of octyl thiolate-stabilized gold nanoparticles with a 2.3 ± 0.5 nm core diameter modified with biferrocene-terminated alkyl thiolates on their surface ($\text{Au}_n\text{-BFc}$) has been investigated using various techniques. The results obtained indicate that the formation of ionic lattice including $\text{Au}_n\text{-BFc}^{2+}$ and counterion is accompanied by the exclusion of CH_2Cl_2 solvent molecules among the particles in the initial deposition process.

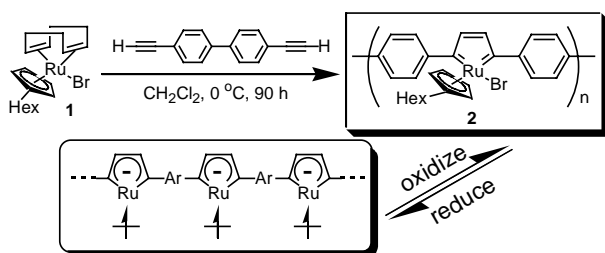
- 1.(1)-5) *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3703-3711 (2003).
1.(1)-7) *Eur. Phys. J. D*, **24**, 257-260 (2003).
1.(1)-8) *Langmuir* **19**, 8050-8056 (2003).
2.-2) *Compt. Rend. Chim.*, **6**, 919-934 (2003).

無機化学研究室

研究レビュー

(1) 共役メタラサイクル高分子錯体の合成と物性

共役ルテナシクロペンタトリエンポリマーをメタラサイクリング重合法により初めて合成した。ポリマーは分子量 $M_n = 3400$, $M_w = 5800$ をもち単一構造のルテナシクロペンタトリエンユニットから成り立っている。その UV-vis スペクトルにおいては共役構造の生成により単量体に比較して π - π^* バンドが長波長側にシフトした。またこのポリマーはルテナサイクル部分の可逆な1電子還元反応を起こし、生じた還元体においてはルテナサイクル上のスピ間に強磁性的な相互作用が生じることがEPR スペクトルにより示された。



- 1.(1)-10) *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12420-12421 (2003).
2.-1) *Macromolecular Symposia*, **196**, 27-38 (2003).

(1) アゾ共役フォトクロミック錯体の合成と物性

ジフェニルホスフィノエタンを共配位子とするNi(II)、Pd(II)、Pt(II)のアゾ共役メタラジチオレン錯体の合成、分子構造解析、および異性化挙動の研究を行った。トランス体からシス体への光異性化エネルギーはアゾベンゼンよりかなり低くなったが、シス体で熱安定性はかなり高かった。またそれらはアゾ基へのプロトネーションを容易に引き起こし、さらにプロトンに触媒とするシス体から。トランス体への異性化を起こすことを見出した。その起こり易さは、金属中心の還元電位と相関を示した。

アゾベンゼンを4位にもち、メチル基を6,6'位にもつ配位子、dmpABのトランス-シス異性化挙動が、ピピリジン部位の銅イオンへの配位と同期して制御できる系を構築した。この系においてdmpABの銅イオンへの配位および脱離は銅の可逆なレドックス反応によって制御でき、Cu(I)状態では[Cu(dmpAB)₂]⁺を与え、Cu(II)状態ではフリーの

dmpABを生成する。そこで、dmpABとピピリジンを銅イオンと共存させた系へのUV照射において、Cu(I)状態においては、トランス体豊富な光定常状態となり、Cu(II)状態においてはシス体豊富な光定常状態となる。この差を用いるとCu(II)/Cu(I)レドックスと単一UV光源を用いる可逆なトランス-シス異性化を引き起こすことができる。

- 1.(1)-2) *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2964-2973 (2003).
1.(1)-4) *Inorg. Chem.* **42**, 2194-2196 (2003).
1.(1)-9) *Inorg. Chem.* **42**, 6306-6313 (2003).

(3) 磁気機能および光機能を有するランタニド錯体の合成

[Ln(L)₂(OTf)₃] and [Ln(L')₂(OTf)] (Ln = Gd and Yb; OTf = CF₃SO₃; L = アミノキノン配位子; L' = アミノセスキキノン配位子)の構造からなるランタニド-キノンおよびセスキキノン錯体を合成した。セスキキノン錯体におけるf電子と有機ラジカルの相互作用を明らかにした。

三脚形配位子、トリス(2-ピリジル)カルビノールが珍しい3配位構造をとったランタニド複核錯体を与えることを見出した。それらの錯体は金属サイト間距離が短く、Eu(III)およびTb(III)錯体においては光励起された配位子から金属中心へのエネルギー移動によって、強いフォトルミネッセンスを示すことを見出した。

- 1.(1)-3) *Chem. Lett.* **32**, 286-287 (2003).
1.(1)-11) *Inorg. Chem.* **42**, 6977-6979 (2003).

(3) 電気化学的に凝集析出した金属ナノ微粒子薄膜の生成機構、構造と物性

ピフェロセンのチオール誘導体を修飾した直径 2.3 ± 0.5 nmの金ナノ微粒子(Au_n-BFc)の電気化学的界面凝集現象を様々な手法を用いて解析した。得られた結果を総合すると、Au_n-BFc²⁺と対イオンを含むイオン格子の生成と溶媒分子(CH₂Cl₂)の排斥が初期凝集過程で進行し、その後、正方格子を組んで安定化することが明らかとなった。

- 1.(1)-5) *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3703-3711 (2003).
1.(1)-7) *Eur. Phys. J. D*, **24**, 257-260 (2003).
1.(1)-8) *Langmuir* **19**, 8050-8056 (2003).
2.-2) *Compt. Rend. Chim.*, **6**, 919-934 (2003).