

INORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Multi-Mode Molecular Switching Properties and Functions of Azo-Conjugated Metal Complexes”

We found that azo-group-combined photochromic metal complexes show various unique trans-cis isomerization behaviors. For example, the photoluminescence property of an azobenzene-attached Pt complex is switched by photoisomerization of the azo moiety. Tris(azobenzene-bound bipyridine)cobalt undergoes reversible trans-cis isomerization using a combination of the $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ redox change and a single UV light source exciting the $\pi-\pi^*$ transition. The trans-cis photoisomerization behavior of a 6,6'-dimethyl-substituted azobenzene-bipyridine ligand is synchronized with coordination of the bipyridine moiety to copper, and the trans/cis isomerization can be controlled reversibly through $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ redox and a single UV light irradiation. 3-Ferrocenylazobenzene undergoes reversible trans-cis isomerization using a single green light source and the $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ redox change. These phenomena indicate that multi-photo-functionalities can be realized for the azo-conjugated transition metal complexes by tuning the interaction between the azo moiety and the metal complex unit.

1.(1)-2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 407-428 (2004).

(2) “ π -conjugated metallacycle polymers of cobalt and ruthenium”

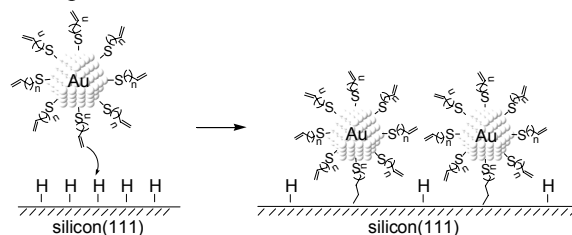
Two types of π -conjugated metallacycle polymers were investigated. Reaction of $\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2$ with conjugated diacetylenes afford poly(arylene cobaltacyclopentadienylene) and that of $\text{CpRuBr}(\text{cod})$ does poly(arylene ruthenacyclopentatrienylene)s in ambient conditions. Regioselectivity of the former metallacyclization reaction is not perfect (at most 80% of the 2,5-diaryl selectivity) but that of the latter is satisfactory (~100% of the 2,5-diaryl selectivity) for the formation of π -conjugated structure. Electrochemical oxidation of the cobaltacyclopentadiene polymer and reduction of the ruthenacycle polymer occur facilely and quasi-reversibly by the contribution of metal d -orbitals. Physical properties in undoped (netutral) and doped (charged) states show the behavior of electronic band structure

derived from the organic π -conjugated main chain strongly coupled with the metal d -orbitals. This affords, for example, photoconductivity in the neutral form of the cobaltacyclopentadiene polymer and ferromagnetic interaction in the reduced form of the ruthenacyclopentatriene polymer.

1.(1)-4) *Macromol. Symp.*, **209**, 141-162 (2004).

(3) “Immobilization of Gold Nanoparticles onto Silicon Surfaces by Si-C Covalent Bonds”

A series of ω -alkene-1-thiol-stabilized gold nanoparticles was prepared by a wet process and then covalently linked to a hydrogen-terminated silicon(111) surface with Si-C bonds via a thermal hydrosilylation reaction. The modified silicon surfaces were observed mainly by high-resolution scanning electron microscopy (HR-SEM). The HR-SEM images revealed that the gold nanoparticles protected with 2-propene-1-thiol (C3) were covalently bound to the hydrogen-terminated silicon surface, after which the nanoparticles self-fused; on the other hand, gold nanoparticles protected with 5-hexene-1-thiol (C6) or 10-undecene-1-thiol (C11) were linked to the hydrogen-terminated silicon surface independently. These surfaces were stable in air and can be stored for several months without detectable decomposition.



1.(1)-1) *Langmuir*, **20**, 1054-1056 (2004).

(4) “Collective Surface Plasmon Band of Gold Nanoparticle Films”

The gold nanoparticle films modified with biferrocene-terminated alkyl thiolates ($\text{Au}_n\text{-BFc}$) with 2.2 nm, 4.3 nm and 6.4 nm in average core diameter, respectively, exhibited a collective surface plasmon (SP) band including the inter-particle interactions, resulting in the peculiar spectroscopic shifts with applied potential and surrounded solvent, different from a single particle.

1.(1)-3) *ChemPhysChem.*, **2004**, 555-559 (2004).

無機化学研究室

研究レビュー

(1) アゾ共役金属錯体の多重構造・物性変換機能

アゾ共役フォトクロミック遷移金属錯体におけるアゾ基の光異性化と金属錯体の物性を連動したユニークな現象について研究した。例えば、アゾベンゼンを結合した白金錯体では、光異性化に伴う発光のオンオフスイッチングができる。アゾベンゼン結合ピピリジンコバルト錯体では、単一紫外光源と $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ のレドックス変化を利用した可逆な異性化ができる。4位にアゾベンゼン、6,6'位にメチル基をもつピピリジン配位子と銅イオンの組み合わせでは、銅イオンの酸化還元状態の変化に伴う安定配位座構造の変化に基づく配位子交換を組み入れることによって、単一紫外光源と $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ レドックス変化による可逆な異性化ができる。3-フェロセンルアゾベンゼンでは、フェロセン部位からアゾベンゼン部位へのMLCTバンドを利用することにより、単一緑色光源と $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ レドックス変化による可逆な異性化できる。これらの現象は、アゾ基と遷移金属との電子的相互作用を利用することにより、様々な異なる外部刺激で多重安定状態間の往來を制御できることを示している。

1.(1)-2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 407-428 (2004).

(2) コバルトおよびルテニウムの π 共役メタラサイクル高分子

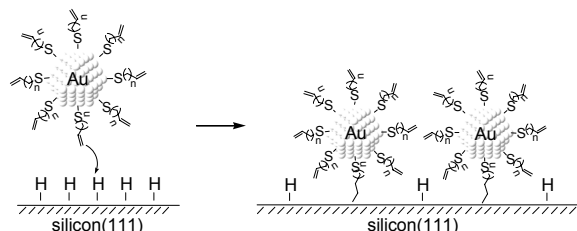
コバルトおよびルテニウムの π 共役メタラサイクル高分子について研究した。 $\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2$ と共役ジアセチレンとの反応では、ポリ(アリーレンコバルタシクロペンタジエン)が生成し、 $\text{CpRuBr}(\text{cod})$ と共役ジアセチレンとの反応では、ポリ(アリーレンルテナシクロペンタトリエン)が生成する。前者の反応の位置選択性は完全ではない(2,5-ジアリール体が80%)が、後者では、100%の収率で、 π 共役構造の2,5-ジアリール体を与える。コバルタシクロペンタジエンポリマーの電気化学的酸化およびルテナシクロペンタトリエンポリマーの電気化学的還元は可逆的であり、 π 共役鎖の酸化還元なしに金属d軌道への電子の出し入れができる。また、金属d軌道と π 共役鎖との電子的相互作用によって、

有機 π 共役導電性高分子では見られない性質を示す。例えば、コバルタシクロペンタジエンポリマーでは、中性状態(脱ドープ状態)で可視光伝導性を示し、ルテナシクロペンタトリエンポリマーでは、ルテニウムサイトを還元して生ずるスピン間に強磁性的相互作用が現れることが見出された。

1.(1)-4) *Macromol. Symp.*, **209**, 141-162 (2004).

(3) Si-C 共有結合を用いるシリコン表面への金ナノ微粒子の固定化

末端 CC 二重結合をもつアルキルチオラト基で表面修飾したサイズの異なる金ナノ微粒子を、ヒドロシリル化反応を用いて Si(111) 表面に Si-C 共有結合により固定化することに成功した。金ナノ微粒子を化学修飾したシリコン表面を高分解能 SEM により観察し、分子鎖長の短い 2-プロペン-1-チオール(C3)で保護した金ナノ微粒子では、シリコン表面に共有結合後に自己融合を起こすが、分子鎖長の長い 5-ヘキセン-1-チオール(C6) または 10-ウンデセン-1-チオール(C11) では、微粒子はそのサイズや形状を保持したまま固定され、数ヶ月以上安定に存在できることが明らかとなった。



1.(1)-1) *Langmuir*, **20**, 1054-1056 (2004).

(4) 金ナノ微粒子薄膜の表面プラズモンバンド

ビフェロセンを末端にもつアルカンチオールで表面を修飾した直径 2.2 nm, 4.3 nm, 6.4 nm の金ナノ微粒子は、電気化学凝集現象を利用することにより、電極表面に薄膜を形成することができる。この金ナノ微粒子薄膜の表面プラズモンバンドは微粒子間の相互作用によって単一微粒子に比較して長波長側へシフトし、界面ポテンシャルの変化や溶媒の種類に大きく依存することを見出した。

1.(1)-3) *ChemPhysChem.*, **2004**, 555-559 (2004).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) Y. Yamanoi, T. Yonezawa, N. Shirahata and H. Nishihara, "Immobilization of Gold Nanoparticles onto Silicon Surfaces by Si-C Covalent Bonds" *Langmuir*, **20**, 1054-1056 (2004).
- 2) H. Nishihara, "Multi-Mode Molecular Switching Properties and Functions of Azo-Conjugated Metal Complexes" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 407-428 (2004).
- 3) M. Yamada and H. Nishihara, "Large Solvent and Potential Effects on the Collective Surface Plasmon Band of Gold Nanoparticle Films" *ChemPhysChem.*, **2004**, 555-559 (2004).
- 4) M. Kurashina, M. Murata, H. Nishihara, "Synthesis and physical properties of π -conjugated metallacycle polymers of cobalt and ruthenium" *Macromol. Symp.*, **209**, 141-162 (2004).
- 5) N. Shirahata, Y. Masuda, T. Yonezawa and K. Koumoto, "Atomic Scale Flattening of Organosilane Self-Assembled Monolayer and Patterned Tin Hydroxide Thin Films" *J Eur. Cer. Soc.*, **24**, 427-434 (2004).
- 6) N. Shirahata, T. Yonezawa W.-S. Seo and K. Koumoto, "Photo-induced Cleavage of Alkyl Monolayers on Si" *Langmuir*, **20**, 1517-1520 (2004).
- 7) B. S. Zelakiewics, T. Yonezawa, and Y. Y. Tong, "First Observation of Selenium-77 Nuclear Magnetic Resonance in Octaneselenol-Protected Gold Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8112-8113 (2004).
- 8) T. Yonezawa, H. Genda, T. Itoh and K. Koumoto, "Preparation and Structure of Water-dispersible Silver Nanoparticles with Highly Positively Charged Surface" *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**, 193-195 (2004).
- 9) N. Shirahata, W.-S. Seo, T. Kinoshita, T. Yonezawa, A. Hozumi, Y. Yokogawa, T. Kameyama, Y. Masuda and K. Koumoto, "Interfacial Observation of Alkylsilane Self-Assembled Monolayer on Hydrogen-Terminated Si" *Langmuir*, **20**, 8942-8946 (2004).

2. 総説・解説

- 1) 米澤 徹, 「金属ナノ粒子を利用した膜形成」, マテリアルステージ, **3**, 7-11 (2004).
- 2) 米澤 徹, 「高分子フォトレジストと AFM によるナノ構造の構築」 (海外ニュース), 高分子, **53**, 349 (2004).

3. 著書

- 1) M. Murata and H. Nishihara, "Proton-coupled intramolecular electron transfer in ferrocene-quinone conjugated oligomers and polymers" in "Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements", Vol. 2 ed by A. S. Abd-El-Aziz, C.E. Carraher, Jr., C.U. Pittman, Jr., J. E. Sheats and M. Zeldin (Wiley InterScience, Hoboken, New Jersey, 2004) Chap. 8, pp. 135-159.
- 2) M. Murata and H. Nishihara, "Protonation-Induced Intramolecular Electron Transfer in the Ferrocene-Quinone Conjugated Systems" in "Macromolecular Nanostructured Materials", ed by N. Ueyama and A. Harada (Kodansha (Tokyo), Springer (New York), 2004) pp. 209-223.
- 3) 西原 寛, 「錯体から分子デバイスへ」, 「金属元素が拓く 21 世紀の新しい化学の世界」 (クバプロ, 2004) pp. 190-198.

- 4) 西原 寛, 「導電性高分子の合成」, 「ナノ・IT時代の分子機能材料と素子開発」, 吉野勝美 監修 (NTS, 2004) pp. 31-39.
- 5) 西原 寛, 「化学便覧基礎編改訂 5 版」 (丸善, 2004) Vol. 1, Chap. 2.1, pp. I-29-38, Chap. 4.1, pp. I-113-295.
- 6) 西原 寛, 「実験化学講座第 5 版」, 22 巻, 「金属錯体 遷移金属クラスター」(丸善) pp. 291-245 (2004).
- 7) 西原 寛 (訳), 「キーノート化学シリーズ無機化学キーノート」, P. A. Cox, (Springer-Verlag Tokyo, 2004) .
- 8) 米澤 徹, 「金属ナノ粒子の合成、調製技術」 米澤 徹 監修 「金属ナノ粒子の合成・調製、コントロール技術と最適応用」 (技術情報協会、東京、2004), 第 1 章 pp. 3-27.
- 9) 米澤 徹, 「金属ナノ粒子の分散制御技術」 米澤 徹 監修 「金属ナノ粒子の合成・調製、コントロール技術と最適応用」 (技術情報協会、東京、2004), 第 3 章, pp. 41-50.
- 10) 白幡直人, 米澤 徹, 「金属ナノ粒子の 2 次元配列の形成」 米澤 徹 監修 「金属ナノ粒子の合成・調製、コントロール技術と最適応用」 (技術情報協会、東京、2004), 第 6 章第 2 節 pp. 97-111.
- 11) T. Yonezawa, "Well-dispersed Bimetallic Nanoparticles - Nanoparticles of Noble Metals Synthesized in Liquid Phase" in "Morphology-Controlled Materials ~ Advanced Materials Processing and Characterization", ed by Y. Waseda and A. Muramatsu (Springer-Verlag, Berlin, 2004), Chap. 4, pp. 85-112.

4. その他

- 1) H. Nishihara, M. Murata, T. Nankawa and M. Watanabe, "Fabrication of a lanthanoid complex with specific magnetic and optical properties", *JAERI-Conf.* 2003-21 (2004).
- 2) M. Kurihara, T. Matsuda, A. Hirooka, T. Yutaka, H. Nishihara, "Novel Photoisomerization of Azoferrocene with a Low-Energy MLCT Band and Significant Change of the Redox Behavior between the cis- and trans-Isomers [Erratum for [*J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12373-12374].] *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4740 (2004).
- 3) 岩田 忠久, 岡村 直子, 上垣外 正己, 田中 賢, 林 真弓, 水谷 章子, 大和 雅之, 米澤 徹, 岡畑 恵雄, 「世代別座談会 高分子を語る 20~30代から」, *高分子*, **53**, 1-12 (2004).