

INORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

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

We have designed and synthesized new metal complexes with ligands containing organic photochromic molecules such as azobenzene to show novel physical properties and phenomena by the combination of different functionalities. 3-, 4-, and 2-ferrocenylazobenzenes (3-, 4-, and 2-FcAB, respectively), and several derivatives of 3-FcAB were synthesized and their photoisomerization behavior was examined. 3-FcAB undergoes reversible trans-cis isomerization with a single green light source and the $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ redox change. The green-light response is caused by the MLCT band excitation, while the characters of the MLCT band between 3-FcAB and 4-FcAB estimated by TD-DFT calculation are different. Both 3-FcAB and 4-FcAB undergo facile protonation, and they show proton-catalyzed cis-to-trans isomerization.

A Pt complex with azobenzene-attached dithiolato and azobenzene-attached bipyridine ligands exhibits tri-stability controllable by illumination of three different lights (Fig. 1).

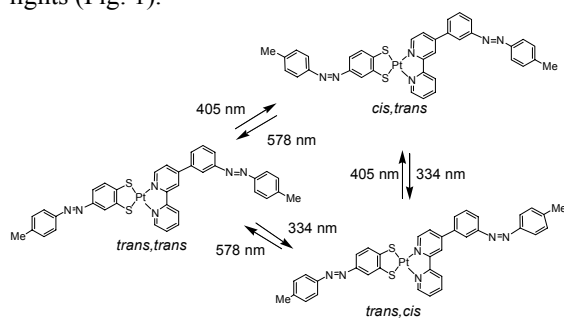


Fig. 1. Tri-stable photochromism controlled with three color light.

A new “molecular photo-electro transducer”, working in a cyclic manner totally powered with light irradiation, has been constructed (Fig. 2). The UV/blue controlled repetitive motion of azobenzene moieties in 6,6'-bis(4''-tolylazo)-4,4'-bis(4-*tert*-butylphenyl)-2,2'-bipyridine causes reciprocal $\text{Cu}(\text{I})$ translocation between two coordination environments, resulting in pumping of the redox potential of $\text{Cu}(\text{I})$. Therefore, UV/blue light

information can be successfully transformed into an electrode potential change and positive/negative current response, which is closely related to natural visual transduction both functionally and mechanically. This result demonstrates a new strategy for artificial molecular machine assembly, i.e., forming a path with multistep chemical reactions between input/output couples at choice.

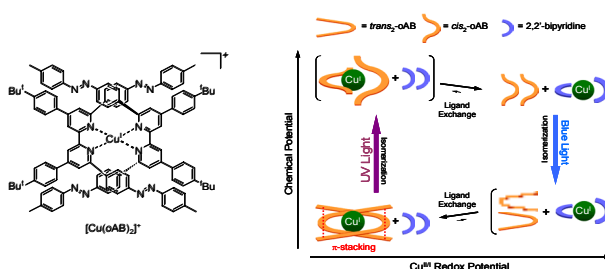


Fig. 2. A molecular photo-electro transducer (artificial optical sense).

- 1.(1)-2) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(2), 490-491 (2005)
 1.(1)-3) *Chem. Commun.*, **2005**, 1215-1217
 1.(1)-6) *Inorg. Chem.*, **44**(21), 7547-7558 (2005)
 1.(1)-7) *Inorg. Chem.*, **44**(24), 9056-9067 (2005)
 1.(1)-8) *Chem. Eur. J.*, **11**, 7322-7327 (2005)

(2) “Construction of Electro-functional Space Using Interfacial Bottom-up Synthesis of Coordination Bond Network”

Defect-free structures of a film composed of linear redox polymer chains were prepared using stepwise complexation of $\text{Fe}(\text{II})$ and/or $\text{Co}(\text{II/III})$ ions with azobenzene-bridged bis(tpy) (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine) ligands, tpy-AB-tpy, on tpy-terminated SAM on gold (Fig. 3). This method realizes a formation of desired number of polymer units (for example, 47mer of $\text{Co}(\text{tpy})_2$) and a desired sequence of Co-Fe hetero-metal structures in the polymer chain (for example, 10mer of $\text{Co}(\text{tpy})_2$ plus 5mer of $\text{Fe}(\text{tpy})_2$).

- 1.(1)-4) *Chem. Lett.*, **34**, 534-535 (2005)

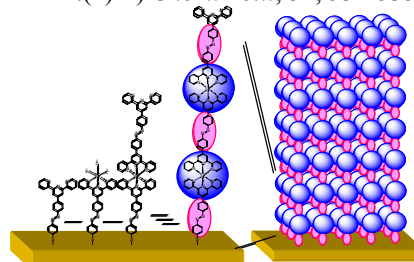


Fig. 3. Interfacial bottom-up synthesis of coordination bond network.

無機化学研究室

研究ハイライト

(1) フォトクロミック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を研究した。例えば、ビピリジンが共役した配位子のコバルト錯体では、コバルト金属の酸化還元を利用することで、単色紫外光による *trans/cis* 異性化を可逆に制御することに成功した。この場合、時間分解スペクトルより、Co(III)での異性化の抑制が、励起されたアゾベンゼンから Co(III)への電子移動によることを明らかにした。

また、フェロセニルアゾベンゼン類のアゾベンゼン部分が MLCT 励起(緑色光)によってトランスからシスに異性化することを見出した。このとき、フェロセン部分をフェロセニウムに酸化することで、MLCT 励起状態は消失し、同様の緑色光を照射したときにはアゾベンゼン中心のわずかな $n \rightarrow \pi^*$ 励起によって今度は逆にシス体がトランス体に異性化する。すなわち、単独の緑色光と酸化還元過程を組み合わせることで、紫外光と可視光の二つを使った場合と同じように可逆な異性化をコントロールできる。この現象は、フェロセニル基とアゾベンゼンの共役の強さや置換基の電子効果に大きく依存する。

異なる配位子を持つ錯体において光励起による電荷移動遷移は特定の配位子にある程度局在する。アゾベンゼン共役ジチオレン配位子とアゾベンゼン

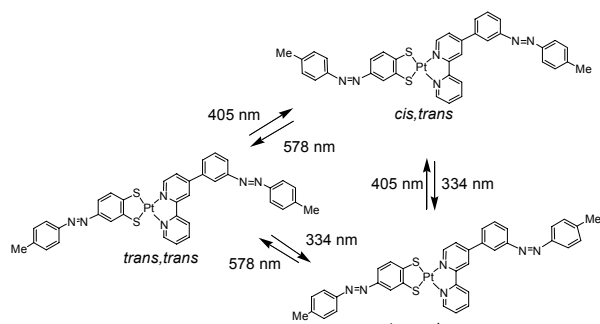


図1. 3重安定状態間を光変換する白金錯体.

共役ビピリジン配位子を両方有する白金錯体では、3つの異なる波長の光で、二つのアゾベンゼン部位が、(*trans, trans*)、(*cis, trans*)、(*trans, cis*)の3つの状態を可逆に変換できることを見出した(図1)。

また、可逆的な光異性化によって配位力を変える配位子を用いて、銅錯体のレドックス電位が紫外光と青色光の交互の照射によって、可逆的にかつ連続的に変化する、光シグナル - 電気シグナル変換系(人工視覚)を構築した(図2)。

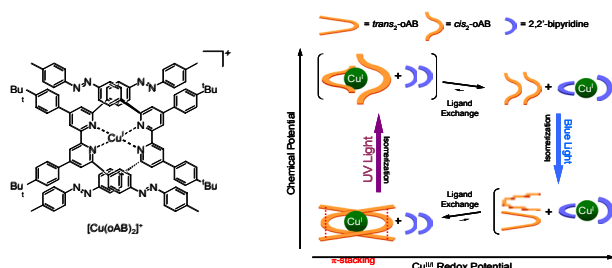


図2. 銅-アゾベンゼン系光電変換系(人工視覚).

- 1.(1)-2) *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(2), 490-491 (2005)
- 1.(1)-3) *Chem. Commun.*, **2005**, 1215-1217
- 1.(1)-6) *Inorg. Chem.*, **44**(21), 7547-7558 (2005)
- 1.(1)-7) *Inorg. Chem.*, **44**(24), 9056-9067 (2005)
- 1.(1)-8) *Chem. Eur. J.*, **11**, 7322-7327 (2005)

(2) 精密積層化による金属集積高分子の構築と電子移動

基板界面での逐次的な金属イオンと架橋配位子の結合形成を利用して、随意的長さで随意的金属イオンの配列をもつ高分子錯体分子鎖の作製に成功した(図3)。

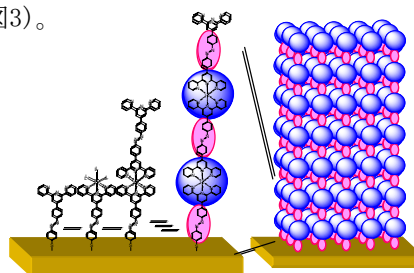


図3. 錯形成を利用した分子ワイヤの界面合成.

- 1.(1)-4) *Chem. Lett.*, **34**, 534-535 (2005)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) H. Nishihara and M. Murata, "Electron Transfer in Ferrocene-Containing π -Conjugated Polymers", *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **15(1)**, 147-156 (2005).
- 2) S. Kume, M. Murata, T. Ozeki, and H. Nishihara, "Reversible Photoelectronic Signal Conversion Based on Photoisomerization-Controlled Coordination Change of Azobenzene-bipyridine Ligands to Copper", *J. Am. Chem. Soc.*, **127(2)**, 490-491 (2005).
- 3) R. Sakamoto, M. Murata, S. Kume, H. Sampei, M. Sugimoto, and H. Nishihara, "Photo-controllable Tristability of a Dithiolato-Bipyridine-Pt(II) Complex Molecule Containing Two Azobenzene Moieties", *Chem. Commun.*, **2005**, 1215-1217.
- 4) K. Kanaizuka, M. Murata, Y. Nishimori, I. Mori, K. Nishio, H. Masuda, and H. Nishihara, "Stepwise Preparation of Linear π -Conjugated Bis(terpyridine)metal Polymer Chains at Gold Surface", *Chem. Lett.*, **34**, 534-535 (2005).
- 5) K. Nunokawa, M. Ito, T. Sunahara, S. Onaka, T. Ozeki, H. Chiba, Y. Funahashi, H. Masuda, T. Yonezawa, H. Nishihara, M. Nakamoto and M. Yamamoto, "A new 19-metal-atom cluster [(Me₂PhP)₁₀Au₁₂Ag₇(NO₃)₉] with a nearly staggered-staggered M₅ ring configuration", *Dalton Trans.*, **2005**, 2726-2730.
- 6) A. Sakamoto, A. Hirooka, K. Namiki, M. Kurihara, M. Murata, M. Sugimoto, and H. Nishihara, "Photon-, Electron-, and Proton-Induced Isomerization Behavior of Ferrocenylazobenzenes", *Inorg. Chem.*, **44(21)**, 7547-7558 (2005).
- 7) K. Yamaguchi, S. Kume, K. Namiki, M. Murata, N. Tamai, and H. Nishihara, "UV-vis, NMR, and Time-resolved Spectroscopy Analysis of Photoisomerization Behavior of Three- and Six-Azobenzene-bound Tris(bipyridine)cobalt Complexes," *Inorg. Chem.*, **44(24)**, 9056-9067 (2005).
- 8) Y. Men, S. R. Korupolu, M. Kurihara, J. Mizutani, and H. Nishihara, "Protonation, Deprotonation, and Protonation-conjugated Photochemical Reactions of Ferrocenylazophenol", *Chem. Eur. J.*, **11**, 7322-7327 (2005).
- 9) T. Yonezawa, K. Shibuya, and H. Nishihara, "Synthesis of surfactant-stabilized Co/Au bimetallic nanoparticles with a core-shell structure", *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **30(4)**, 1255-1257 (2005).
- 10) N. Shirahata, A. Hozumi, and T. Yonezawa, "Monolayer-derivative Functionalization of Non-oxidized Silicon Surfaces", *The Chemical Record*, **5(3)**, 145-159 (2005).
- 11) M. Hosogi, G. Hashiguchi, M. Haga, T. Yonezawa, K. Kakushima, and H. Fujita, "Electrical Conductivity of Lambda DNA-Pd Wire", *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **44(30)**, L955-L957 (2005).
- 12) T. Yonezawa, S. Onoue, and N. Kimizuka, "Adsorption-Induced Self-Fusion of Cationic Gold Nanoparticles on Tobacco Mosaic Virus (TMV)", *Chem. Lett.*, **34(11)**, 1498-1499 (2005).
- 13) T. Yonezawa, A. Miyata, M. Tanaka, and T. Kinoshita, "Non-equilibrium structures of α -helix rod type hydrophobic polypeptide molecules on mica surfaces", *Transaction of the Material Research Society of Japan*, **30(4)**, 1259-1261 (2005).
- 14) Y. Yamanoi, "Palladium-Catalyzed Silylations of Hydrosilanes with Aryl Halides Using Bulky Alkyl Phosphine", *J. Org. Chem.*, **70(23)**, 9607-9609. (2005).

2. 総説・解説

- 1) H. Nishihara, "Combination of redox- and photo-chemistry of azo-conjugated metal complexes", *Coord. Chem. Rev.*, **249(13-14)**, 1468-1475 (2005).
- 2) 金井塚勝彦, 村田昌樹, 西原 寛, 「精密積層化による金属集積高分子の構築と電子移動」, *機能材料*, **25(9)**, 5-12 (2005).
- 3) 皆方 誠, 米山 賢史, 井上 康則, 西原 寛, 藤井 正明, 平賀 隆, 「光合成たんぱく質を用いたバイオフォトセンサー」, *応用物理*, **74(7)**, (2005)
- 4) 三浦佳子, 米澤 徹, 「金ナノ粒子の調製とそれを利用したバイオセンシング」, *Dojin News*, **113**, 1-8 (2005).
- 5) 米澤 徹, 「金属ナノ粒子の湿式調製と構造解析、塗布および固定化の技術」, *表面技術*, **56(12)**, 743-747 (2005).

3. 著書

- 1) 米澤 徹, 西原 寛, 「有機分子・金属ナノハイブリッド」, 国武豊喜 監修, 「ナノマテリアルハンドブック」, 第9章・第2節, エヌ・ティー・エス, 東京, pp. 699-703 (2005).
- 2) 米澤 徹, 「金属ナノ粒子分散液の塗布・コーティングと密着性」, 「塗工・成膜における密着・接着性の制御とその評価」, 第4章・第2節, 技術情報協会, 東京, pp. 371-379 (2005).