

INORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) Synthesis, structure, and electronic properties of multinuclear metalladithiolenes

π -Conjugated trinuclear iridium and cobalt dithiolenes undergo multiple metal–metal bond formation with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and $\text{Fe}(\text{CO})_5$, giving rise to Ir_3Co_6 nonanuclear and Co_3Fe_3 hexanuclear cluster complexes **1** and **2** in Fig. 1. Complex **1** retains a planar framework and intense π conjugation across the three iridadithiolenes and the phenylene bridge, which results in intense electronic communication among the three $\text{Co}_2(\text{CO})_5$ units in reduced mixed-valent states.

Next, $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\}_2\text{W}(\text{CO})_2]$ (Cp^* : $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) (**3**) and $[\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{W}(\text{CO})_2]$ (**4**) were synthesized by the reaction of rhodadithiolene $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ with $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{py})_3]$, and their crystal structures and physical properties were also investigated. The formation mechanism of **4** from **3** was pursued by ^1H NMR spectroscopy. Complex **3** reacted with an excess amount of BF_3 to furnish **4**, indicating that a Lewis acid assisted the demetalation reaction.

1.(1)-5) *Dalton Trans.*, **41**, 10123-10135 (2012).

1.(1)-14) *Inorg. Chem.*, **51**, 1228-1230 (2012).

1.(1)-15) *Chem. Lett.*, **41**, 357-359 (2012).

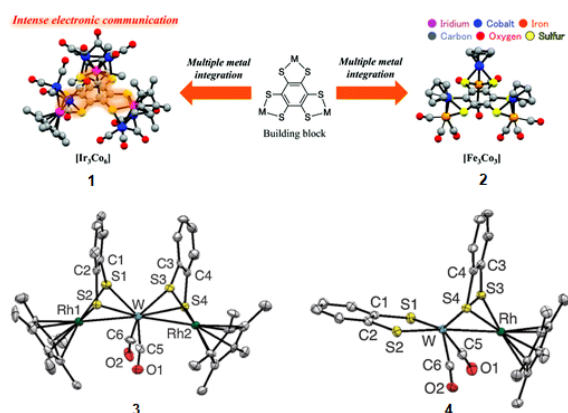


Fig. 1 Multinuclear metalladithiolenes **1-4**.

(2) Electronic properties of ferrocene–dithiolene hybrid molecules

Ferrocene–dithiolene hybrid molecules, $\text{FcS}_4\text{dt}(\text{Me})_2$ and $\text{FcS}_4\text{dt}[\text{Pt}(t\text{-Bu}_2\text{bpy})]$ (FcS_4dt : 2-(1,3-dithia[3]ferrocenophane-2-ylidene)-1,3-dithiole-4,5-dithiolate; $t\text{-Bu}_2\text{bpy}$: 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine), were synthesized. Their ferrocene moiety was bound to the planar conjugated dithiolene skeleton via two sulfur atoms that the cyclopentadienyl rings were perpendicular to the dithiolene backbone. The physical properties and electronic structures of the complexes and their oxidized

species $[\text{FcS}_4\text{dt}(\text{Me})_2]^{+}$ and $[\text{FcS}_4\text{dt}[\text{Pt}(t\text{-Bu}_2\text{bpy})]]^{+}$ were investigated.

1.(1)-9) *Inorg. Chem.*, **51**, 12102-12113 (2012).

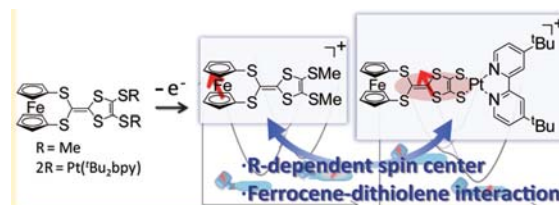


Fig. 2 Ferrocene–dithiolene hybrids.

(3) Synthesis, structure, and photoproperties π -extended BODIPYs

meso-Alkynyl BODIPY monomers and dimers were synthesized and their crystal structures, photochemical properties, and electronic structures were also disclosed. The *meso*-arylethynyl group is coplanar with the BODIPY core. The resulting efficient π -conjugation red-shifts the intense absorption and bright fluorescence by about 40–70 nm. Cyclic voltammetry and DFT calculations revealed that the LUMO level is stabilized by *meso*-alkynylation, while the HOMO level remains constant.

1.(1)-13) *Chem. Asian. J.*, **7**, 907-910 (2012).

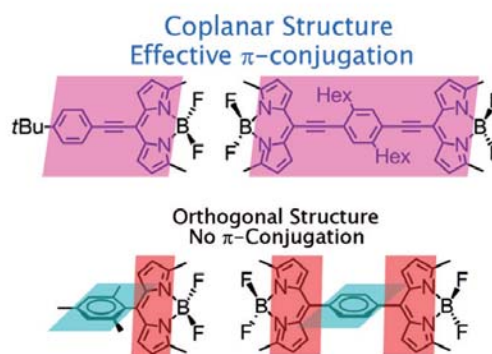


Fig. 3 π -extended BODIPYs.

研究ハイライト

(1) 三核メタラジチオレン錯体を基盤としたクラスター化合物の合成と物性

多核金属錯体はナノ粒子と単一分子との中間に位置づけられた新しい物質群として注目されている。なかでも、金属間を共役系で連結した系は金属間相互作用を長距離に及ぼすことが可能であることから、当研究室では数年前より研究を行っている。

メタラジチオレンはこうした多核金属錯体の構築に最適な物質であり、酸化還元特性、高導電性、特異な磁気特性を有する。我々はこのメタラジチオレンに着目し、金属間をベンゼンヘキサチオールで同一平面上に架橋することにより、「三角形三核メタラジチオレン錯体」の構築に成功している。

2012 年は金属として Co(III), Rh(III), Ir(III)および Ru(II)を用いた系において、金属-金属結合を有する異核金属錯体の構築にも成功し、これらが特異なレドックス特性、磁気特性を示すことを明らかにした。さらに異種金属-金属結合を三角形三核錯体に導入することにより、強い核間相互作用を有する高次元巨大クラスター錯体の構築を達成した。

1.(1)-5) *Dalton Trans.*, **41**, 10123-10135 (2012).

1.(1)-14) *Inorg. Chem.*, **51**, 1228-1230 (2012).

1.(1)-15) *Chem. Lett.*, **41**, 357-359 (2012).

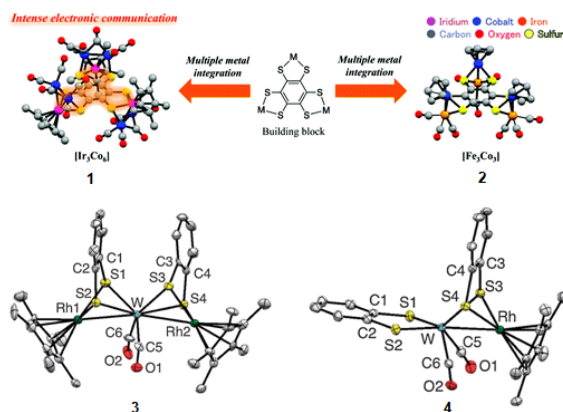


図 1 三核メタラジチオレン錯体を基盤としたクラスター化合物 1-4

(2) ジチオレン金属錯体の複合機能化と特異な電子状態

ジチオレン金属錯体は、①多段階の酸化還元特性を示す、②π 共役配位に広く非局在化した π ラジカルを生成する、という特長を有している。我々は、ジチオレン錯体に対し新たな機能部位として安定有機ラジカル

TEMPO を導入した分子を合成した。この分子は、TEMPO 由来の対電子が存在する軌道(SOMO)がジチオレン π 共役系由来の軌道(HOMO)よりも低エネルギー側に位置し(SOMO-HOMO level conversion)、フント則に反する電子状態を形成することがわかった。フェロセンを導入したジチオレン錯体では、フェロセンと π 共役ジチオレン部位に電子相互作用があること、また置換基 R によってスピンの位置を制御できることを明らかにした。

1.(1)-9) *Inorg. Chem.*, **51**, 12102-12113 (2012).

(3) π 拡張 BODIPY 分子の合成と光物性

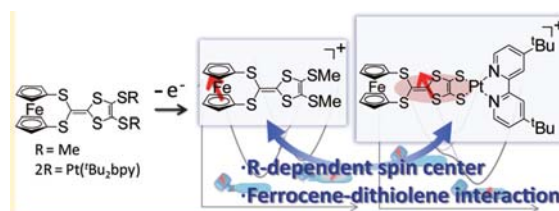


図 2 ジチオレン金属錯体の機能複合化

ジピリナト配位子の BF₂ カチオンとの錯体は BODIPY と呼ばれ、強い吸収ならびに強い発光を示す。我々はメゾ位にアリールアルキニル基を導入した新たな π 拡張 BODIPY と対応する BODIPY ダイマーの合成に成功した。これらの π 拡張は吸収・蛍光波長の 40-70 nm の長波長シフトをもたらした。メゾ位へのアリールアルキニル基の導入は、ジピリナト配位子の π* 軌道のエネルギーレベルの低下をもたらす一方、π 軌道にはほとんど影響を与えないことがわかった。

1.(1)-13) *Chem. Asian. J.*, **7**, 907-910 (2012).

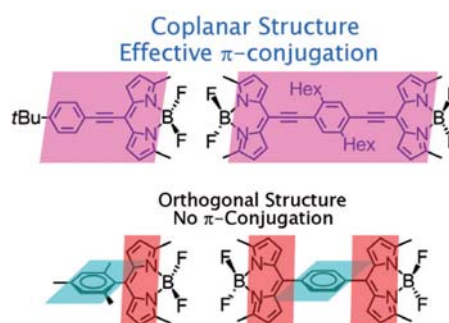


図 3 π 拡張 BODIPY 分子

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) K. Kawai, T. Narushima, K. Kaneko, M. Hayato, A. Hyono, H. Nishihara, T. Yonezawa, "Synthesis and antibacterial properties of water-dispersible silver nanoparticles stabilized by metal-carbon σ -bonds", *Appl. Surf. Sci.*, **262**, 76-80 (2012).
- 2) Y. Kurihara, M. Nishikawa, Y. Yamanoi, H. Nishihara, "Synthesis of optically active tertiary silanes via Pd-catalyzed enantioselective arylation of secondary silanes", *Chem. Commun.*, **48**, 11564-11566 (2012).
- 3) Y. Yamanoi, J. Sendo, T. Kobayashi, H. Maeda, Y. Yabusaki, M. Miyachi, R. Sakamoto, H. Nishihara, "A New Method to Generate Arene-Terminated Si(111) & Ge(111) Surfaces via a Palladium-Catalyzed Arylation Reaction", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 20433-20439 (2012).
- 4) R. Sakamoto, S. Kusaka, Y. Kitagawa, M. Kishida, M. Hayashi, Y. Takara, M. Tsuchiya, J. Kakinuma, T. Takeda, K. Hirata, T. Ogino, K. Kawahara, T. Yagi, S. Ikehira, T. Nakamura, M. Isomura, M. Toyama, S. Ichikawa, M. Okumura and H. Nishihara, "Fluorescent azadipyrrinato zinc(II) complex: Hybridisation with a dipyrinato ligand", *Dalton Trans.*, **41**, 14035-14037 (2012).
- 5) R. Sakamoto, S. Tsukada, H. Nishihara, "Multinuclear metalladithiolenes: Focusing on electronic communication in mixed-valent states", *Dalton Trans.*, **41**, 10123-10135 (2012).
- 6) T. Imaoka, M. Katsurayama, Y. Yamanoi, H. Nishihara, K. Yamamoto, "Solubilization of a π -Conjugating Hydrophobic Dendrimer in Aqueous Media", *Macromol. Rapid Comm.*, **33**, 683-687 (2012).
- 7) M. Nishikawa, K. Nomoto, S. Kume, H. Nishihara, "Reversible Copper(II)/(I) Electrochemical Potential Switching Driven by Visible Light-Induced Coordinated Ring Rotation", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 10543-10553 (2012).
- 8) M. Hayashi, R. Sakamoto, H. Nishihara, "Extremely Efficient and Reversible Visible-Light Photochromism and Accompanying Switch of Electronic Communication in N-Phenylcarbazole-Appended Diethynylethene", *Chem. Eur. J.*, **18**, 8610-8613 (2012).
- 9) T. Kusamoto, K. Takada, R. Sakamoto, S. Kume, H. Nishihara, "Ferrocene-dithiolene hybrids: control of strong donor-acceptor electronic communication to reverse the charge transfer direction", *Inorg. Chem.*, **51**, 12102-12113 (2012).
- 10) Y. Yamanoi, N. Terasaki, M. Miyachi, Y. Inoue, H. Nishihara, "Enhanced photocurrent production by photosystem I with modified viologen derivatives", *Thin Solid Films*, **520**, 5123-5127 (2012).
- 11) Y. Nishimori, H. Maeda, S. Katagiri, J. Sendo, M. Miyachi, R. Sakamoto, Y. Yamanoi, H. Nishihara, "Synthesis and Electron Transfer Properties of Metal Complex Oligomer Wires with an Inherent Potential Gradient on Gold Electrode", *Macromol. Symp.*, **317-318**, 276-285 (2012).
- 12) K. Takahashi, Y. Hasegawa, R. Sakamoto, M. Nishikawa, S. Kume, E. Nishibori, H. Nishihara, "Solid-State Ligand-Driven Light-Induced Spin Change at Ambient Temperatures in Bis(dipyrazolylstyrylpyridine)iron(II) Complexes", *Inorg. Chem.*, **51**, 5188-5198 (2012).
- 13) S. Kusaka, R. Sakamoto, Y. Kitagawa, M. Okumura, H. Nishihara, "An Extremely Bright Heteroleptic Bis(dipyrrinato)zinc(II) Complex", *Chem. Asian. J.*, **7**, 907-910 (2012).
- 14) S. Tsukada, Y. Shibata, R. Sakamoto, T. Kambe, T. Ozeki, H. Nishihara, "Ir₃Co₆ and Co₃Fe₃ Dithiolene Cluster Complexes: Multiple Metal-Metal Bond Formation and Correlation between Structure and Internuclear Electronic Communication", *Inorg. Chem.*, **51**, 1228-1230 (2012).

- 15) S. Tsukada, R. Sakamoto, H. Nishihara, "Benzenedithiolate-Bridged Rh₂W and RhW Cluster Complexes: Synthesis, Properties, and Formation Mechanism", *Chem. Lett.*, **41**, 357-359 (2012).

2. 総説・解説

- 1) 坂本良太、林 幹大、西原 寛, "130年かかった夢の化合物—ペックマン色素の新規構造異性体を合成", *化学* **2013**, *11*, 39-44.
- 2) R. Sakamoto and H. Nishihara, "Photoactive Multinuclear Metal-Containing Polymeric Systems", *Molecular design and Applications of Photofunctional Polymers and Materials*, United Kingdom, 199-244(2012).
- 3) "「配位プログラミング」への思い", 西原 寛, *化学と工業*, 65(9), 700 (2012).
- 4) "東日本大震災と化学教育", 西原 寛, *化学と教育*, 60(3), 89 (2012).