

INORGANIC CHEMISTRY

Annual Research Review

(1) “Synthesis and multi-dimensional physical properties of photochromic metal complexes”

Several types of azo-conjugated metal complexes were synthesized and their structures and properties such as photochemical, redox and protonation behaviors were studied. For example, tris(azobenzene-conjugated bipyridine)cobalt shows a significant difference in the cis-form yield on photoirradiation at 366 nm between two oxidation states (40% in the Co(II) state and 6% in the Co(III) state). This leads to a reversible trans-cis photoisomerization using a single light source at 366 nm by combination with the redox-state change.

A versatile synthetic method of azo-conjugated metalladithiolenes was developed and new complexes with various central metals and substituent groups were synthesized. For the azo-conjugated metalladithiolenes, novel proton response of the azo group was generally observed. Azo-conjugated metalladithiolenes with diphenylphosphinoethane as a co-ligand showed reversible photoisomerization and novel proton-catalyzed cis-to-trans isomerization behaviors. The energy of the trans-to-cis isomerization was considerably lower compared with azobenzene, and the thermal stability of the cis form was much higher compared with the organic azobenzene derivatives showing similar low-energy trans-to-cis photoisomerization.

A-2) *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **74**, 19-29 (2001)

A-6) *Chem. Commun.*, **2001**, 1656-1657

A-7) *Inorg. Chem.*, **40**, 4986-4995 (2001)

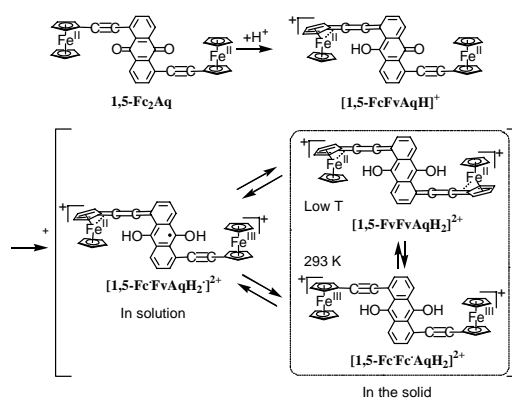
A-8) *Chem. Lett.*, **2001**, 852-853

(2) “Synthesis of donor-acceptor conjugated molecules and their proton-coupled intramolecular electron transfer reactions”

A new ethynylene-bridged ferrocene-anthraquinone binuclear complex, 1,5-bis(ferrocenylethynyl)anthraquinone (**1,5-Fc₂Aq**), was synthesized and its protonation-promoted intramolecular electron transfer reactions were clarified. The addition of several equiv of CF₃SO₃H into a benzonitrile solution of **1,5-Fc₂Aq** underwent a two-step proton response, and the doubly protonated species involved a η^6 -fulvene-Fe(II) complex-cumulene structure, and a novel spin-separated

form of a ferrocenium (Fe(III)) ion and a semiquinone radical in the solution. Furthermore, a thermal equilibrium between the valence tautomers of a donor-acceptor system occurred in the solid state; the double protonation of **1,5-Fc₂Aq** formed only [**1,5-Fc⁺Fc⁺AqH₂**]²⁺ (**Fc⁺** refers to a ferrocenium radical) at higher temperatures (> 300 K), and transformed primarily into [**1,5-FvFvAqH₂**]²⁺ (**Fv** refers to a fulvene complex moiety) with decreases in temperature.

Other ferrocene-quinone conjugated compounds were also synthesized and their protonation behaviors were clarified.



Scheme 1. Proton-coupled intramolecular electron transfer in 1,5-Fc₂Aq

A-1) *Inorg. Chem.*, **40**, 4-5 (2001)

A-11) *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12903-12904 (2001)

(3) “Metal nanoparticles with redox- and photo-functions”

Metal nanoparticles of which surface modified with redox- and photo-functional molecules were synthesized and their unique properties, especially the following three topics, were investigated; 1) electrochemical deposition of metal (Au, Pd) nanoparticles modified with biferrrocene or anthraquinone derivatives, 2) monolayer assembly of Au nanoparticles via biferrrocene linkers on the Au electrode, and 3) formation of a novel porphyrin - gold nanoparticle network film induced by infrared light irradiation.

A-3) *Langmuir*, **17**, 2363-2370 (2001)

A-4) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3377-3381 (2001)

A-5) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3427-3430 (2001)

A-10) *Chem. Commun.*, **2001**, 2476-2477

無機化学研究室

研究レビュー

(1) フォトクロミック金属錯体の合成と多元物性

レドックス活性な錯体とアゾ基を連結した種々の錯体について、合成と構造、光応答性等の物性を検討した。例えば、アゾベンゼン共役ピリジン配位子の Co 錯体においては、Co(II)錯体と Co(III)錯体をそれぞれ合成して、光異性化挙動への酸化状態の効果を調べた。その結果、両酸化状態において光定常状態における cis 体の存在率が異なることが示された (Co(II)錯体では 40%、Co(III)錯体では 6%)。この結果に基づき、酸化状態のスイッチングを組み合わせることで、紫外光 (360 nm)のみで、trans→cis と cis→trans の双方向の異性化を起こすことができることを示した。

また、アゾ共役メタラジチオレン系の汎用性の高い合成法を確立し、dppe-M錯体 (M = Ni, Pd, Pt) 錯体を新規合成した。これらの錯体はそれぞれ、405 nmの光照射によるtrans-to-cis異性化反応を、またPt, Pd錯体は310 nm、Ni錯体については360 nmの光照射によるcis-to-trans異性化反応をそれぞれ可逆に示すことが分かった。またこれらの錯体は室温暗所放置によりcis-to-trans異性化挙動を示すが、低エネルギー光での異性化を起こすにも拘らず、熱戻り反応が遅いことが分かった。さらに、Pt、Pd、Ni錯体のcis体は、通常の有機アゾベンゼン化合物には見られないプロトン触媒とした新規異性化経路を有していることを見出した。

A-2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 19-29 (2001)

A-6) *Chem. Commun.*, **2001**, 1656-1657

A-7) *Inorg. Chem.*, **40**, 4986-4995 (2001)

A-8) *Chem. Lett.*, **2001**, 852-853

(2) ドナー・アクセプター - 共役錯体の合成とプロトン共役電子移動

ドナーであるフェロセンとアクセプターであるキノンを共役鎖で連結した錯体においては、キノン部位だけがプロトネーションしてアクセプターレベルが大きく変動することから、プロトン共役分子内電子移動が起こることが期待できる。

1,5-bis(ferrocenylethynyl)anthraquinone (**1,5-Fc₂Aq**) の非プロトン性溶媒中での有機酸の添加は 2 段階の挙動を示し、ESI-mass スペクトルより段階的な 2H⁺ 付加であることが明らかになった。種々のスペクトル測定結果よりプロトン駆動分子内電子移動によって D 部位と A 部位のそれぞれにスピンが独立して存在する、鉄 3 価常磁性スピン分離型錯体 [**1,5-FcFvAqH₂**]²⁺ へと変換されることを明らかにした (Scheme 7)。電気化学測定では、吸収スペクトル

変化と同様に 2 段階の変化を示し、最初に **1-FcAq** と同じ応答を示した後 ([**1,5-FcFvAqH**]⁺)、更なる変化によって、フェロセン (0.11 V) とフルベン錯体 (0.27 V) の中間に自然電位がシフトし (0.20 V)、フェロセニウム (Fe(III))、フルベン錯体 (Fe(II)) で存在しスピン分離型錯体となっていることを示した。**1,5-Fc₂Aq** の 2H⁺ 付加型錯体を固体として単離し、4 K~293 K の温度領域における ⁵⁷Fe メスバウアー分光、ESR、SQUID 測定を行った結果、室温ではほぼ [**1,5-FcFvAqH₂**]²⁺ として存在するが、低温では [**1,5-FvFvAqH₂**]²⁺ が混在することを明らかにした (図 1)。

図 1 1,5-Fc₂Aq におけるプロトン共役分子内電子移動

A-1) *Inorg. Chem.*, **40**, 4-5 (2001)

A-11) *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12903-12904 (2001)

(3) レドックス・光機能性金属ナノ微粒子

様々な特異な物理的、化学的性質を示し、次世代のナノ素材として期待されている金属ナノ微粒子に、レドックス・光機能分子を修飾することにより発現する連鎖物性の解明と、その特性を利用した 2 次元、3 次元構造の界面配列集積体の作製を行った。具体的には、1) ビフェロセンおよびアントラキノンのチオール誘導体を修飾した金属 (Au, Pd) ナノ微粒子 (クラスター) の電気化学的界面凝集、2) ビフェロセンのジチオール誘導体を用いる金ナノ微粒子単層膜形成、および 3) ポルフィリン誘導体を用いる金ナノ微粒子の赤外光による界面凝集に成功し、研究を展開した。

A-3) *Langmuir*, **17**, 2363-2370 (2001)

A-4) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3377-3381 (2001)

A-5) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3427-3430 (2001)

A-10) *Chem. Commun.*, **2001**, 2476-2477

A. Original Papers

- 1) M. Kurihara, H. Sano, M. Murata, and H. Nishihara: "Synthesis of a Vinylene-Bridged Ferrocene-Hydroquinone Complex and Its Unusual Structural Change Originated by Proton-Coupled Electron Transfer", *Inorg. Chem.*, **40**, 4-5 (2001)
- 2) H. Nishihara: "Redox and Optical Properties of Conjugated Ferrocene Oligomers", *Bull. Chem. Soc. Jpn. (Accounts)*, **74**, 19-29 (2001).
- 3) M. Yamada, T. Tadera, K. Kubo, and H. Nishihara: "Electroreductive Deposition of Anthraquinone Derivative-Attached Au Clusters: Optical Properties and STM Observation of the Electrodeposited Cluster Film", *Langmuir*, **17**, 2363-2370 (2001).
- 4) M. Yamada, I. Quiros, J. Mizutani, K. Kubo, and H. Nishihara: "Preparation of palladium nanoparticles functionalized with biferrocene thiol derivatives and their electro-oxidative deposition", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3377-3381 (2001).
- 5) Y. Men, K. Kubo, M. Kurihara, and H. Nishihara: "Syntheses of biferrocene dithiol and disulfide derivatives and their redox behavior in SAM with and without gold clusters on the gold substrate", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3427-3430 (2001).
- 6) S. Kume, M. Kurihara, and H. Nishihara: "Reversible *trans-cis* photoisomerization of azobenzene-attached bipyridine ligands coordinated to cobalt using a single UV light source and the Co(III)/Co(II) redox change", *Chem. Commun.*, **2001**, 1656-1657.
- 7) T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, K. Kubo, (S. Furusho), (K. Matsumura), (N. Tamai), and H. Nishihara: "Synthesis, Characterization, and Photochemical Properties of Azobenzene- Conjugated Rh and Ru Bis(terpyridine) Complexes", *Inorg. Chem.*, **40**, 4986-4995 (2001).
- 8) M. Nihei, M. Kurihara, J. Mizutani, and H. Nishihara: "Photo- and Proton-coupled Isomerization of Novel Azo-conjugated Platinadithiolene Complex", *Chem. Lett.*, **2001**, 852-853.
- 9) Y. Yamada, J. Mizutani, M. Kurihara, and H. Nishihara: "Synthesis of a New Bis(ferrocenyl)ruthenacyclopentatriene Compound with a Significant Inter-metal Electronic Communication", *J. Organometal. Chem.*, **637-639**, 80-83 (2001).
- 10) M. Yamada, A. Kuzume, M. Kurihara, K. Kubo and H. Nishihara, "Formation of a novel porphyrin - gold nanoparticle network film induced by infrared light irradiation", *Chem. Commun.*, **2001**, 2476-2477.
- 11) M. Murata, M. Yamada, T. Fujita, K. Kojima, M. Kurihara, K. Kubo, Y. Kobayashi, and H. Nishihara: "Structural Conversion and Spin Separation in Bis(ferrocenylethynyl)anthraquinones Triggered by Proton-Coupled Intramolecular Electron Transfer", *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12903-12904 (2001).
- 12) K. Nishiyama, A. Kubo, I. Taniguchi, M. Yamada, and H. Nishihara: "Effects of Alkyl Chain as a Spacer on Electrochemical Reaction and SEIRA Spectra for Self-assembled Monolayers Having Anthraquinone Redox Center", *Electrochemistry*, **69**, 980-983 (2001).
- 13) (Y. Sakai), M.K. Kubo, (C. Yonezawa), (H. Matsue), and (M. Jimbo): "Determination of Degradation Constants of Energetic ^7Li Ion in Liquid Media Using a Thin Boron Film on Silicon Wafer", *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **2**, 1-3 (2001).

B. Reviews

- 1) 西原 寛: 「機能性金属錯体への期待」, 化学と教育, **49**, 28-31 (2001).

H. Nishihara: "Expectation for the Functional Metal Complexes", *Kagaku-to-Kyoiku*, **49**, 28-31 (2001).

- 2) 西原 寛, 栗原正人: 「金属錯体系のレドックス共役ナノ分子材料」, *化学工業*, **52**, 615-621 (2001).

H. Nishihara and M. Kurihara: "Redox-conjugated Nano Molecular Materials in the Metal Complex System", *Kagaku-to-Kogyo*, **52**, 615-621 (2001).

D. Books

- 1) 西原 寛, 「異なる物質間の相性」, 相性, pp. 249-270, 東京大学出版会 (2001).

H. Nishihara: "Compatibility between Different Materials", *Compatibility*, pp. 249-270, University of Tokyo Press (2001).

- 2) 西原 寛, DVD 「わくわく化学マジックワールド」(プロデュース), 日本化学会 (2001).

H. Nishihara: "Magic World of Fascinating Chemical Experiments" (produce), Chemical Society of Japan (2001).