

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	共役架橋配位子を有する有機金属分子ワイヤー
Title	
著者(和文)	小池 隆 司, 穰田 宗隆
Authors	Takashi Koike, MUNETAKA AKITA
出典 / Citation	化学工業 特集 未来技術基盤としてのパイ電子科学, Vol. 60, No. 11, p. 11-19
Citation(English)	, Vol. 60, No. 11, p. 11-19
発行日 / Pub. date	2009, 11

π 共役架橋配位子を有する 有機金属分子ワイヤー

小池 隆 司^{*1}・穂 田 宗 隆^{*2}

1. はじめに

現在の半導体産業は、半導体素子の微細化を重ね高集積化を実現し、高い性能を生み出している。しかしながら、フォトリソグラフィをはじめとする微細化技術を利用したトップダウン方式の微細化には限界がくることが予測されている。1965年に、Intel Corp.の共同創業者ゴードン・ムーア氏によって提唱されたムーアの法則によると(「集積回路におけるトランジスタの集積密度は18~24ヵ月ごとに倍になる」)、2020年頃には半導体は原子サイズにまで小型化されることになる。今後、微細加工技術の開発・進歩によってさらなる素子の小型化が進む可能性はあるが、コスト面できつりあいがとれなくなることが危惧されている。これに対して、ボトムアップ方式で分子自体に、ワイヤーやスイッチ、ダイオードなどの機能をもたせ、分子で回路を構築することや分子の自己組織化を利用して高集積化されたLSI様の機能を実現することなどをめざした分子エレクトロニクスが近年注目されている¹⁾。

われわれのグループでは、分子回路を構築する上でもっとも基礎的なビルディングブロックとなる分子ワイヤーの研究に着手した。分子ワイヤーの定義は、“一次元の直線型分子でその両末端同士が架橋部位を介して外界からの電子または空孔を交換できる化合物”といえる。とくに、われわ

れはπ共役分子で有機金属フラグメントが架橋された“有機金属分子ワイヤー”に着目した。有機金属フラグメントは配位子によって金属中心の電子密度の調節が容易であり、ワイヤー自体の電子的性質も高度に調節できる利点があるとともに、遷移金属のd軌道と架橋配位子のπ軌道が強く相互作用することで電子や空孔の伝達が円滑に進むと考えられる。π共役架橋配位子としてポリアセチレンユニット(-C≡C)_n-を有する有機金属分子ワイヤー、ポリインジール二核金属錯体、はもっとも高性能な分子ワイヤーとして、Lapintz²⁾、Bruce³⁾、Gladysz⁴⁾らによって精力的に研究されており、本稿ではポリインジール錯体分子ワイヤーの合成方法の概略を示すだけとし、一次元分子ワイヤーとしてわれわれが新たに見出したエンジン骨格を有する錯体を紹介する。現在、われわれはこの一次元分子ワイヤーの研究から、分子ジャンクション構築をめざした多次元システムへ展開し、機能性分子ワイヤーの開発に取り組んでいる。その中から、二次元、三次元分子ワイヤーとスイッチング機能を有する分子ワイヤーに関する研究結果を中心に紹介する(図1)⁵⁾。

2. 一次元有機金属分子ワイヤー：ポリインジール二鉄錯体、エンジンジール二鉄錯体

有機金属分子ワイヤーの分子設計として、われわれは金属フラグメントに酸化還元活性なシクロペンタジエニル配位子を有する鉄およびルテニウム錯体を用いた。この金属フラグメントは熱的、電気化学的に安定な構造を有していることや、配

^{*1} Takashi Koike 東京工業大学資源化学研究所 助教 博士(工学)

^{*2} Munetaka Akita 同上 教授 博士(理学)
Organometallic Molecular Wires Bearing π-Conjugated Bridging Ligands

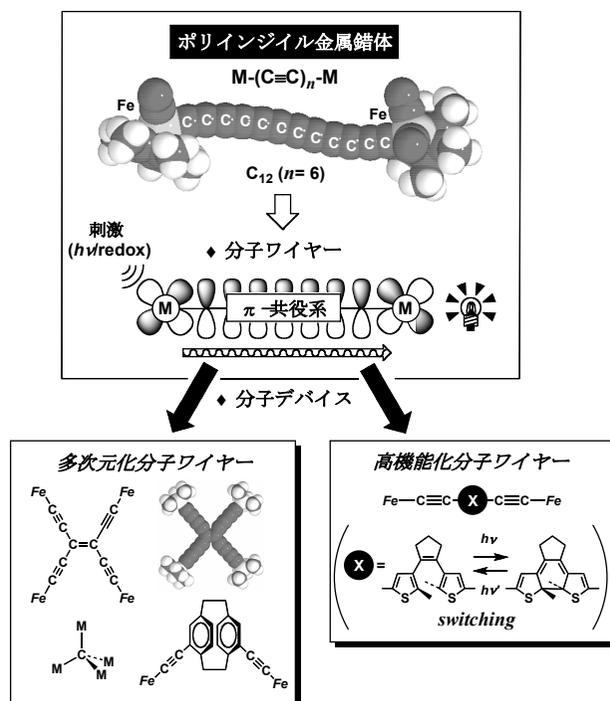


図1 一次元有機金属分子ワイヤー，多次元有機金属分子ワイヤー，機能性有機金属分子ワイヤー

位子導入が容易で金属中心の電子的性質を調節しやすいことなどの利点がある。この項では、まず架橋配位子としてポリアセチレン配位子を有するポリインジール二鉄錯体， $\text{Fp}^*-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Fp}^* \mathbf{1}(n)$ ($\text{Fp}^* = (\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5\text{Fe}(\text{CO})_2)$)，の合成に関して述べる。合成方法はおもに三つの方法を用いた。① $n = 1$ のとき，カチオン性の二核 μ -エチニル錯体， $[\text{Fp}^*_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CH})]\text{BF}_4$ ，の脱プロトン化⁶⁾，② $n \geq 2$ のとき， $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ の段階的な脱ケイ素化，リチオ化，トランスメタル化，③ $n = 2m$ のとき，ポリニル前駆体， $\text{Fp}^*-(\text{C}\equiv\text{C})_m-\text{H}$ ，の銅触媒を用いた酸化的カップリング反応⁷⁾によって対応するポリインジール二鉄錯体を合成することに成功した⁸⁾。二核錯体 $\mathbf{1}(1, 2, 3, 6)$ の単結晶 X 線構造解析の結果， $\text{C}\equiv\text{C}$ 三重結合と $\text{C}-\text{C}$ 単結合のきれいな結合交替が観測され，基底状態ではクムレン構造の寄与は無視できることが分かった。また， $\mathbf{1}(6)$ では，図1にあるように炭素鎖がねじれた構造を有していることが明らかになった^{7b)}。これらのポリインジール錯体の性質に関しては，すでに別の総説に詳細を示した⁹⁾。ポリインジール錯体系に関しては，前述したよ

うに他のグループが基礎的な研究を幅広く展開しているために，われわれは異なる分子設計の一次元ワイヤーの開発に取り組んだ。着目したのはエンジン骨格である。ポリインジール架橋配位子の場合，構造上，架橋配位子に置換基を導入することは不可能だが，エンジン骨格であれば sp^2 炭素上に置換基を導入し，金属間相互作用を高度に調節できると考えた。鉄フラグメント， $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})(\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)$ ， $\text{DPPE} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ，の導入は，1-アルキン誘導体 ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) を対応するカチオン性の鉄錯体 Fe^+ で処理し，生成するビニリデン中間体 ($[\text{Fe}=\text{C}(\text{H})\text{R}]^+$) を脱プロトン化する方法¹⁰⁾で行った。SiMe₃ 保護されたエンジン化合物 ($\mathbf{2a}\sim\mathbf{c}$) を系中で脱シリル化し，つづいて前述の方法で処理し，それぞれ対応する二核錯体 ($\mathbf{3a}\sim\mathbf{c}$) を得た (図2)。

有機金属分子ワイヤーの代表的な性能評価方法を紹介する。有機金属分子ワイヤーは，遷移金属の d 軌道と架橋部位の π 軌道が重なりを持つことによって，両端の金属間で電子および空孔の非局在化が可能になる。この分子全体における非局在化過程，電子状態が変化するプロセスが電子伝達

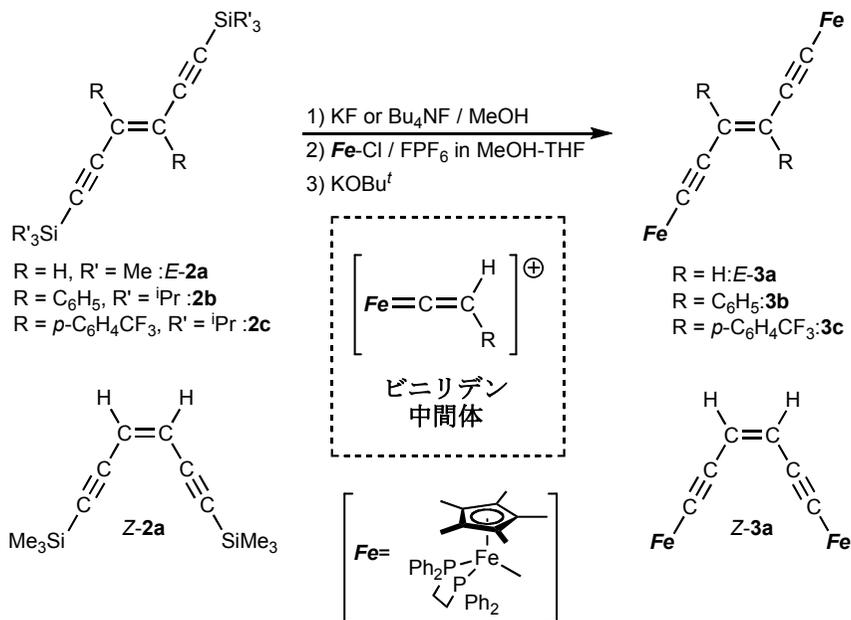


図2 一次元分子ワイヤーの合成

のメカニズムである。このプロセスに基づいて、電気化学的な測定を用いることで、一電子酸化体(モノカチオンラジカル種)の安定性をもとにワイヤーの性能を評価することができる。両端の金属フラグメントに相互作用がない場合、異なる金属中心が同じ電位で酸化される。一方、両端の金属フラグメントが強い相互作用を有するとき、すなわち分子全体でカチオンラジカルを非局在化し安定化する場合、両端の金属フラグメントは異なる

電位で酸化を受ける(図3)。このときの電位差 ΔE をもとに、混合原子価種(モノカチオンラジカル種)の非混合原子価種に対する安定度定数、均化定数 K_c を $K_c = \exp(\Delta E \times F/RT)$ (F :ファラデー定数($9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), R :気体定数($8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T :測定温度(K))の式から算出できる。 K_c が大きいワイヤーほど、混合原子価種、モノカチオンラジカル種が安定であり、良好な電子伝達能を有する分子ワイヤーということになる。

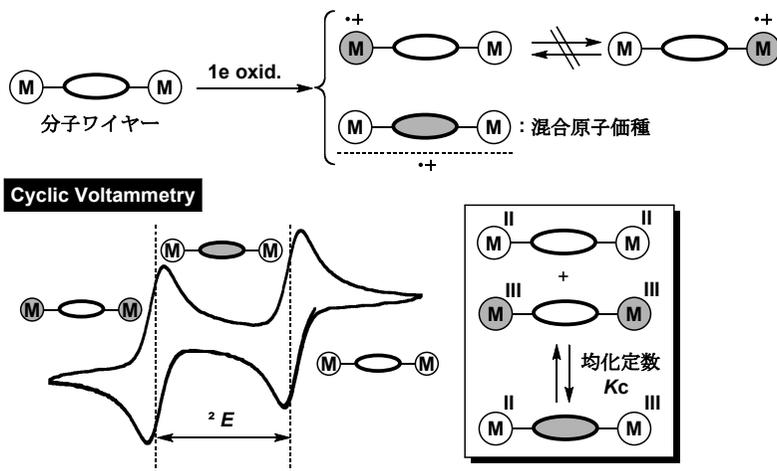


図3 有機金属分子ワイヤーの評価方法

図3に示したように、良好な分子ワイヤーの場合、サイクリックボルタンメトリーを測定すると二つの可逆な酸化還元波が観測できる。このチャートから二つの酸化還元電位の差 ΔE を求めることができる。本稿では均化定数 K_c 値をもとに分子ワイヤーの電子伝達能を議論する。

例えば、錯体 *E-3a* の場合、 $\Delta E=492$ mV となり、 $K_c=2.1 \times 10^8$ が得られた。他の分子ワイヤー (*Z-3a*~*c*) の K_c 値を同様に算出した。*Z-3a* : $K_c=1.2 \times 10^8$ ($\Delta E=477$ mV), *3b* : $K_c=1.4 \times 10^9$ ($\Delta E=536$ mV), *3c* : $K_c=3.0 \times 10^9$ ($\Delta E=556$ mV)。この結果から、エンジンジール分子ワイヤーは、二重結合部位に電子吸引性置換基を導入することで電子伝達能が向上することがわかった。これらの分子ワイヤーは、金属間が6炭素離れているが、Lapinte らが報告している同じ6炭素離れているポリンジール錯体の K_c が 1.0×10^9 である²⁾ことから、最も高性能といわれているポリンジール系に匹敵する金属間相互作用を達成することができた。

3. 多次元化分子ワイヤー：分子ジャンクション

一次元分子ワイヤーの研究の次の段階としてワイヤーの多次元化に取り組んだ。多次元化ワイヤー骨格は、分子回路を構築する上で基礎的構造になる分子ジャンクションに関連する。多次元化の分子設計として架橋配位子に、エチレン骨格(二次元)、シクロファン骨格(三次元)を組み込むことを考えた。エチレン骨格に直接金属フラグメントを導入することは、嵩高い金属フラグメント同士の立体反発によって合成が困難であると考え、最初にエチレン骨格にアセチレン部位を介して鉄フラグメントが結合したテトラエチルエテン(TEE)錯体の合成に取り組んだ¹¹⁾。金属種の導入は、前述の方法で行った。TEE **5** は爆発性があるために、系中で発生させることとした。SiMe₃ 保護された TEE **4** を系中で KF を用いて脱シリル化し^{11b)}、金属の導入を試みたところ二つの SiMe₃ が残り、トランス位に金属フラグメントが導入された二核錯体 **6** が得られた。別の方法で脱シリル化(K₂CO₃)を行ったが、保護基は全てのぞかれたものの、四つのアセチレン部位に金属フラグメン

トが導入された四核錯体は得られず、やはりトランス位に金属フラグメントが導入された二核錯体 **7** が得られた。これは図4の **6**, **7** の ORTEP 図からも分かるように、導入された金属フラグメントの嵩高さによって、シス位およびジェミナル位の反応性が減少したためと考えられる。立体反発を減少させるためにアセチレン部位とエチレン骨格の間にフェニル基を導入すると、対応する二次元分子ワイヤー **8** が得られた¹²⁾。三次元分子ワイヤーとして、[2, 2]-*m*-シクロファン架橋配位子を有する二核錯体 **9** を同様の手法で得ることができた(図5)¹²⁾。

得られた分子ワイヤーの K_c 値を算出した。**6** と **7** はそれぞれ $K_c=6.8 \times 10^8$ ($\Delta E=522$ mV), 2.7×10^8 ($\Delta E=499$ mV) であり、二次元分子ワイヤー **8** では 11 ($\Delta E=64$ mV)、三次元分子ワイヤー **9** では 49 ($\Delta E=100$ mV) という結果だった。良好な一次元分子ワイヤーに比べると多次元化した分子ワイヤーの性能は落ちるが、分子ワイヤーとしての機能は有している。Gladysz らが指摘しているように、架橋部の長さ(炭素鎖)がワイヤーの性能に大きな影響を与えている可能性がある(錯体 **8** では金属間に14炭素がある)⁴⁾。一方で、**9** のように、ベンゼン環同士の π 軌道を介した金属間相互作用は非常に興味深い。このような π 軌道を介した相互作用は今後の分子ジャンクション構築をめざした分子設計の重要な指針になると考えている。

4. 機能性有機金属分子ワイヤー：分子スイッチ

現在、われわれは分子ワイヤーの高機能化という観点から機能性分子ワイヤーの開発に取り組んでいる。本項ではとくに、スイッチング機能を有する分子ワイヤーの研究に関して紹介する。われわれがスイッチングユニットとして注目したのは、フォトクロミック化合物であるジチエニルエテン(DTE)である¹³⁾。ジチエニルエテンは、中央のヘキサトリエン骨格が紫外光、可視光の照射により閉開環する化合物で、閉環体は π 共役系が広がることで可視領域に吸収をもった濃い色を呈し、開環体は共役系が短く、無色に近い淡い色をしている。すなわち、開環体は交差共役系構造であり、閉環体は完全共役系構造である。この DTE の 5-

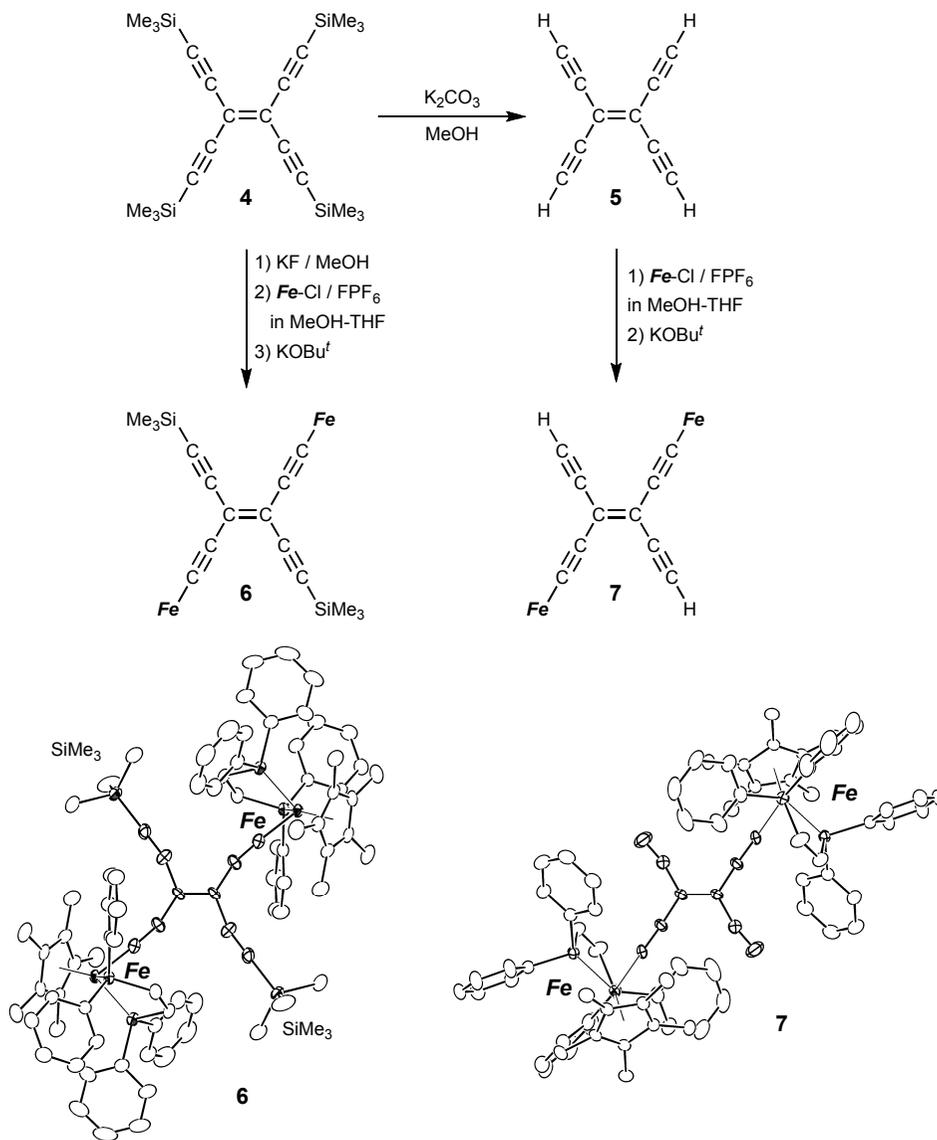


図4 テトラエチニルエテン錯体の合成：二次元分子ワイヤーの開発

と 5'-位に金属フラグメントを導入すれば、DTEの光開環反応にともなう金属間相互作用に大きな変化が生じる、すなわちスイッチングできると考えた。前述したアセチリド錯体の合成法を用い、二核錯体 **100** を得た。 **100** の単結晶 X 線構造解析の結果、DTE は光閉環活性なアンチパラレル構造を有していることが明らかになった。錯体 **100** の光反応性を調べたところ、有機物の DTE と同様に紫外光の照射によって、可視領域の 774 nm に大きな吸収をもった閉環体に変換すること

がわかった。可視光を照射するとこの吸収は消失し、紫外光・可視光の照射を繰り返すことで開環を繰り返すことができる。 **100** の重ベンゼン溶液に紫外光を照射し、閉環率を NMR で求めると、光定常状態で開環体 **100** : 閉環体 **10C** = 25 : 75 であった。ここから閉環体 **10C** を再結晶により単離し、 **100** と **10C**、それぞれについてサイクリックボルタンメトリーを測定した。その結果、 **100** では、ブロードなひとつの可逆な酸化還元波が観測され(シミュレーションにより $Kc = 13$ ($\Delta E = 65$

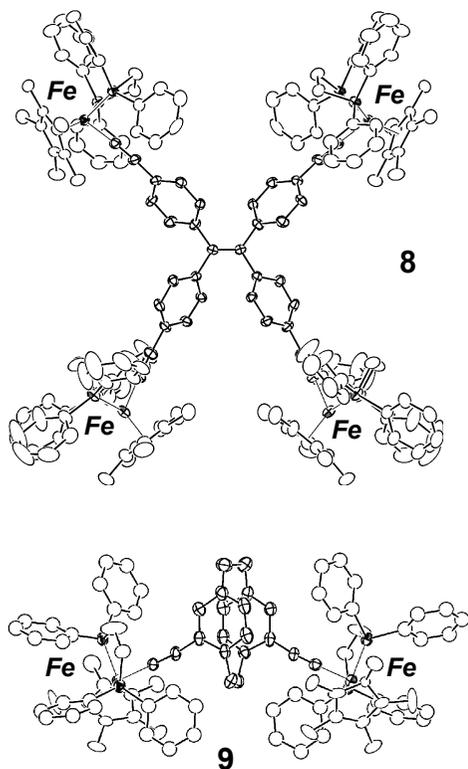


図5 多次元化分子ワイヤーの構造

mV)), それに対して **10C**では、二つのきれいに分離した可逆な酸化還元波がみられた ($Kc = 510 (\Delta E = 160 \text{ mV})$). この結果からスイッチング性能 ($Kc(\text{閉環体})/Kc(\text{開環体})$)を求めると、39 となり、本系は光スイッチング機能を有する分子ワイヤーであることが明らかになった(図6)¹⁴⁾. また、これまでに報告されているスイッチング機能を有するワイヤーよりも性能が高いことがわかった¹⁵⁾.

次に、DTE と金属フラグメント間のアセチレン部位をのぞけば、金属間距離が縮まりより強い金属間相互作用が生まれ良好な分子スイッチとなると考え、DTE に直接金属フラグメントが結合した錯体(11~15)を合成した(図7)¹⁶⁾. 金属フラグメントとして、シクロペンタジエニル配位子を有する鉄およびルテニウム錯体、 $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{M} = \text{Fe} (11), \text{Ru} (12))$, $\text{CpM}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{M} = \text{Fe} (13), \text{Ru} (14))$, $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})15(\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))$, を得ることができた. 得られた錯体の構造解析の結果、いずれの錯体も光閉環活性なアンチパラレル

構造を有しており、DTE 骨格は閉環する炭素-炭素結合距離からチエニル環、パーフルオロシクロペンテン環の結合交替まで有機物誘導体と大差ないことがわかった. しかし、これらの錯体ではフォトクロミズム挙動に大きな違いが現れ、鉄よりもルテニウム錯体がよく光反応性を示した. 錯体 **14**は、最もよい閉環率を示し、光定常状態で開環体 **14O**: 閉環体 **14C** = 30 : 70 であった. 一方で、ホスフィン配位子を有する鉄錯体(**13**, **15**)は光では全く閉環しないことがわかった. 現在、金属フラグメントの構造が光反応性に与える効果に関して、理論化学の面からも詳細に調査している. これらの錯体(11~15)の分子ワイヤーとしての性能を調査していた際に、酸化によって閉環反応が進行することを見出した. この反応は、図8に示すように、開環体の二電子酸化によって金属上に生じたラジカルがチエニル環上を移動し、チエニル環の 2-と 2'-位でラジカルカップリングすることで進行すると考えられる. 閉環体 C^{2+} は単離することができ、単結晶 X 線構造解析の結果、図8に示すような結合交替を有することがわかった. また、この閉環体 C^{2+} を還元すると中性の開環体を与えることが分かった. すなわち、本系はフォトクロミズムとエレクトロクロミズムをともに示すデュアルクロミズム系であり、光と酸化・還元という二つの刺激で金属間相互作用をスイッチングできる. 錯体(11~15)は金属間距離が縮まったことによりいずれの開環体においても、 Kc 値 ($4.5 \times 10^3 \sim 7.5 \times 10^4$) が向上しており、錯体 **12** がもっともよいスイッチング性能 ($Kc(\text{閉環体})/Kc(\text{開環体}) = 5.4 \times 10^3$) を示した. このような DTE 錯体は分子スイッチとしてだけでなく、そのデュアルクロミズム特性を活かした情報の書き込み、保存、読み取り、消去へも展開できる可能性をひめており、分子メモリへの応用が期待される.

5. おわりに

ポリインジール錯体は最も高性能な一次元分子ワイヤーであるが、われわれはエンジン骨格を有する分子ワイヤーも sp^2 炭素上に置換基を導入することでそれに匹敵する性能を達成できることを見出した. ここから発展させた多次元化分子ワ

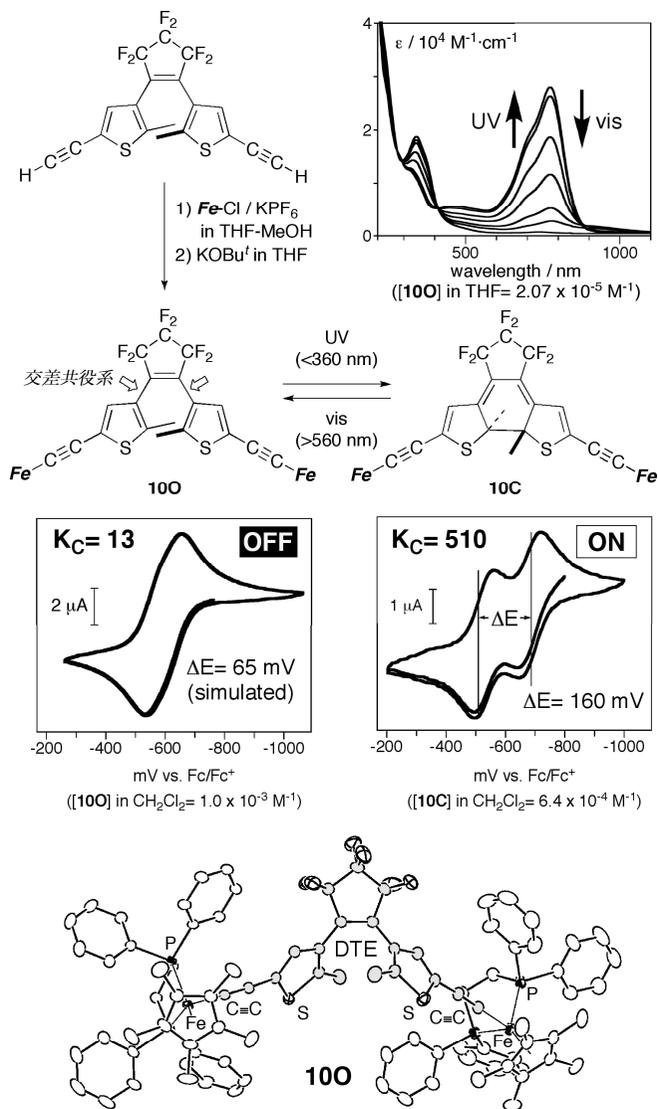


図6 フォトスイッチング機能を有する分子ワイヤー

ワイヤーに関する研究は、分子回路の中で基本的な構造になる分子ジャンクションを構築するために、基礎的な知見を与えている。今後、 π 共役骨格だけでなく、シクロファンのような π - π 相互作用を介した電子伝達が可能な骨格を有する分子への展開が期待される。フォトクロミック化合物のジチエニルエテンを分子ワイヤーに組み込むことで、良好なスイッチング機能を有する分子ワイヤーを合成できる。また、このシステムでは酸化・還元によっても金属間相互作用をスイッチングすることが可能である。今後、pH や熱など他の外部刺

激によるスイッチング機構を有する分子ワイヤーにも興味もたれる。

分子エレクトロニクスを指向した研究はまだ始まったばかりで実用化までには超えなければ行けない障害は数多くある。われわれは有機金属化学を基盤にし、分子にワイヤー、スイッチ、ダイオード、トランジスタなどの機能をもたせ、分子回路を構築することをめざしており、この分野の発展に寄与したいと考えている。

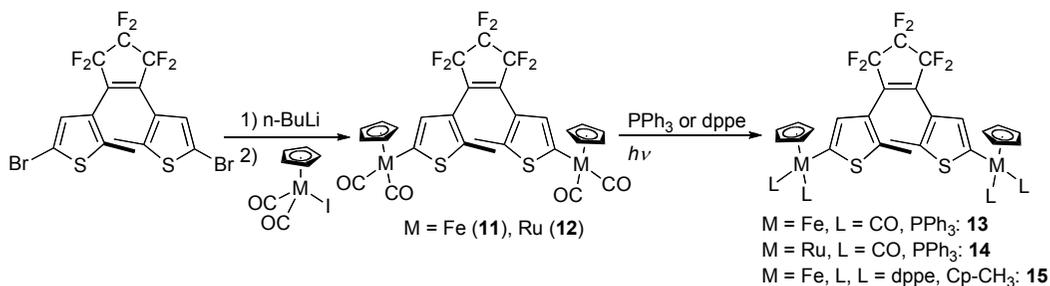


図7 DTE 錯体の合成

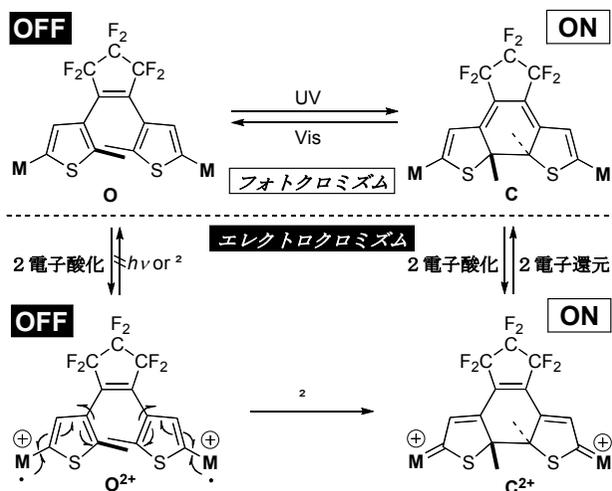


図8 デュアルクロミズム：フォトクロミズム&エレクトロクロミズム

謝 辞

本研究は、参考文献に記載されている過去から現在に至る数多くの研究室メンバーとの共同研究によるものであり、ここに心より感謝いたします。また、研究費として“New Frontiers in Photochromism (No.471)”の支援を受け、研究を遂行することができました。

参考文献

- (a)Petty, M.C., *Molecular Electronics from Principles to Practice*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2007. (b)Balzani, V., Credi, A., Venturi, M., *Molecular Devices and Machines Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008
- (a)Paul, F., Lapinte, C., *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **178**, 431. (b) Ghazala, S.I., Paul, F., Toupet, L., Roisnel, T., Hapiot, P., Lapinte, C., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 2463. (c)Le Narvoir, N., Lapinte, C., *Organometallics*, 1995, **14**, 634. (d)Le Stang, S., Paul, F., Lapinte, C., *Organometallics*, 2000, **19**, 1035. (e)se Montigny, F., Aegrouarch, G., Costuas, K., Halet, J.-F., Roisnel, T., Touet, L., Lapinte, C., *Organometallics*, 2005, **24**, 4558
- (a)Antonova, A.B., Bruce, M.I., Ellis, B.G., Gaudio, M.,

- Humphrey, P.A., Jevric, M., Melino, G., Nicholson, B.K., Perkins, G.J., Skelton, B.W., Stapleton, B., White, A.H., Zaitseva, N.N., *Chem. Commun.*, 2004, 960. (b)Bruce, M.I., Costuas, K., Ellis, B.G., Halet, J.-F., Low, P.J., Moubarak, B., Murray, K.S., Ouddai, N., Perkins, G.J., Skelton, B.W., White, A.H., *Organometallics*, 2007, **26**, 3735, references cited therein
- (a)Dembinski, R., Bartik, T., Bartik, B., Jaeger, M., Gladysz, J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 810. (b)Stahl, J., Mohr, W., de Quadras, L., Peters, T.B., Bohling, J.C., Martin-Alvarez, J.M., Owen, G.R., Hampel, F., Gladysz, J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8282. (c)de Quadras, L., Bauer, E.B., Mohr, W., Bohling, J.C., Peters, T.B., Martin-Alvarez, J.M., Hampel, F., Gladysz, J., *A. J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8296. (d)de Quadras, L., Bauer, E.B., Stahl, J., Zhuravlev, F., Hampel, F., Gladysz, J.A., *New J. Chem.*, 2007, **31**, 1594
 - Akita, M., Koike, T., *Dalton Trans.*, 2008, 3523
 - (a)Akita, M., Terada, M., Oyama, S., Sugimoto, S., Moro-oka, Y., *Organometallics*, 1991, **10**, 1561. (b)Akita, M., Terada, M., Moro-oka, Y., *Organometallics*, 1991, **10**, 2961. (c)Akita, M., Sugimoto, S., Hirakawa, H., Kato, S., Terada, M., Tanaka, M., Moro-oka, Y., *Organometallics*, 2001, **20**, 1555

- 7) (a)Akita, M., Chung, M.-C., Sakurai, A., Sugimoto, S., Terada, M., Tanaka, M., Moro-oka, Y., *Organometallics*, 1997, **16**, 4882. (b)Sakurai, A., Akita, M., Moro-oka, Y., *Organometallics*, 1999, **18**, 3241
- 8) (a)Brandsma, L., *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes*, Elsevier, Amsterdam, 2004. (b)Siemsen, P., Livingstone, R.C., Diederich, F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 2632
- 9) (a)Akita, M., Moro-oka, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **68**, 420. (b)Akita, M., Sakurai, A., Chung, M.-C., Moro-oka, Y., *J. Organomet. Chem.*, 2003, **670**, 2
- 10) Connelly, N., Gamasa, M.P., Gimeno, J., Lapinte, C., Lasta, E., Maher, J.P., Le Narvor, N., Rieger, A.L., Rieger, P.H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 2575
- 11) (a)Akita, M., Tanaka, Y., Naitoh, C., Ozawa, T., Hayashi, N., Takeshita, M., Inagaki, A., Chung, M.-C., *Organometallics*, 2006, **25**, 5261. (b)Anthony, J., Boldi, A.M., Rubin, Y., Hobi, M., Gramlich, V., Knobler, C.B., Seiler, P., Diederich, F., *Helv. Chim. Acta.*, 1995, **78**, 13. (c)Diederich, F., Gobbi, L., *Topics Curr. Chem.*, 1999, **201**, 44. (d)Diederich, F., *Chem. Commun.*, 2001, 219. (e)Nielsen, M.B., Diederich, F., *Chem. Rec.*, 2002, **2**, 189. (e)Koentjoro, O.F., Zuber, P., Puschmann, H., Goeta, A.E., Howard, J.A.K., Low, P.J., *J. Organomet. Chem.*, 2003, **670**, 178. (f)Lu, W., Zhu, N., Che, C.M., *J. Organomet. Chem.*, 2003, **670**, 11. (g)Siemsen, P., Gubler, U., Bosshard, C., Günter, P., Diederich, F., *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 1333
- 12) Tanaka, Y., Ozawa, T., Inagaki, A., Akita, M., *Dalton Trans.*, 2007, 928
- 13) (a)Irie, M., *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1685. (b)Irie, M., Uchida, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, **71**, 985. (c)Tian, H., Yang, S., *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 85
- 14) Tanaka, Y., Inagaki, A., Akita, M., *Chem. Commun.*, 2007, 1169
- 15) (a)Frayse, S., Coudret, C., Launay, J.-P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 1581. (b)Kume, S., Nishihara, H., *Struct. Bond.*, 2007, **123**, 79
- 16) Motoyama, K., Koike, T., Akita, M., *Chem. Commun.*, 2008, 5812
- 17) (a)Guirado, G., Coudret, C., Hliwa, M., Launay, J.-P., *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 17445. (b)Guirado, G., Coudret, C., Launay, J.-P., *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 2770. (c)Carella, A., Coudret, C., Guirado, G., Rapenne, G., Vives, G., Launay, J.-P., *Dalton Trans.*, 2007, 177. (d)Moriyama, Y., Matsuda, K., Tanifuji, N., Irie, S., Irie, M., *Org. Lett.*, 2005, **7**, 3315. (e)Koshido, T., Kawai, T., Yoshino, K., *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 6110. (f)Peters, A., Branda, N.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3404. (g)Zhou, X.-H., Zhang, F.-S., Yuan, P., Sun, F., Pu, S.-Z., Zhao, F.-Q., Tung, C.-H., *Chem. Lett.*, 2004, **33**, 1006. (h)Peters, A., Branda, N.R., *Chem. Commun.*, 2003, 954