

配位ナノシートの界面合成と機能

東大院理
○西原 寛

Interfacial Synthesis of Coordination Nanosheets and Their Functions

○Hiroshi Nishihara

Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 A new type of two-dimensional (2D) materials, coordination nanosheets (CONASHs) comprising metal ions and organic ligands have attracted much recent attention because of their unique properties. We have developed interfacial reaction to synthesize high-quality CONASH films. For example, a liquid-liquid interfacial reaction of nickel(II) acetate in an aqueous phase with benzenehexathiol in an organic phase produced electro-conducting multilayered sheets containing bis(dithiolato)nickel moieties. A single-layer nanosheet was synthesized using a gas-liquid interfacial reaction. Electrofunctional CONASHs composed of bis(dithiolato)palladium, bis(aminothiolato)nickel, bis(imminothiolato)nickel, and bis(diimmino)nickel were also synthesized and employed for electrocatalysis and a secondary battery positive electrode material. Multilayer CONASHs comprising bis(terpyridine)iron and bis(terpyridine)cobalt moieties synthesized by the liquid-liquid interfacial reaction were flat and smooth, and employable for electrochromic devices. Bis(terpyridine)zinc nanosheets exhibit photoluminescence properties. CONASHs featuring a bis(dipyrrinato)zinc(II) motif deposited on a SnO₂ electrode functioned as a photoanode in a photoelectric conversion system.

【序】 近年、グラフェンや二硫化モリブデンなど、究極的な厚さが単原子層に達する二次元物質「ナノシート」が、そのユニークな形状やトポロジーに基づく特異な性質を有することから、新規ナノ材料として注目されている。本講演では、金属錯体モチーフから構成される配位ナノシート(coordination nanosheet), “CONASH”に焦点を当てる。二次元物質に金属錯体を用いる優位性として、1) 錯体を構成する金属原子・イオンと配位子の組合せが豊富で、ナノシートの化学構造、幾何構造が自在に設計できること、2) 温和な条件下で進行する錯形成反応を用いてナノシートが容易に合成できること、3) 錯体の持つユニークな電子・磁気・光学物性やレドックス特性や触媒活性などの機能を組み込んだナノシートが構築できることが挙げられる。実際に、液液界面や気液界面のような二相界面における温和な条件下での錯形成反応を用いることによって、サブミクロン厚の多層からナノメートル厚の単層・数層のナノシートまで合成できる[1,2]。

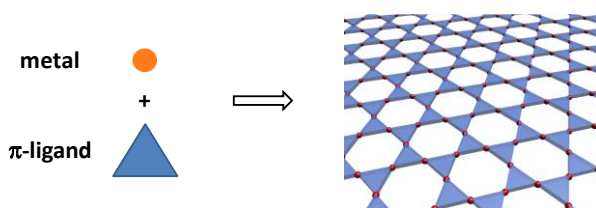


Fig. 1. Bottom-up synthesis of coordination nanosheet.

【結果・考察】 二相界面錯形成法の具体例として、ヘキサベンゼンチオール (BHT) のジクロロメタン溶液の上に、酢酸ニッケルの水溶液をのせて静置すると二つの層の界面に徐々に金属光沢をもつ黒色のフィルムが成長し、界面全体を覆う。それを基板に移しとることによって、カゴメ格子構造をもつニッケラジチオレン(NiDT)をシート状物質として取り扱うことができる。このシートは多層膜であるが、酢酸ニッケルの水溶液上に極微量の BHT の酢酸エチル溶液をのせ、気液界面での錯形成を進行させることによって、単層の NiDT ナノシートが得られる。NiDT ナノシートは、初のレドックス活性かつ金属的電子物性を示す CONASH であり、単層ナノシートは、二次元トポロジカル絶縁体となることが理論予測されている。同様な形状の強相関電子系のパラジウムジチオレン(PdDT), ビス (アミノチオラト) ニッケル(NiAT), ビス (イミノチオラト) ニッケル(NiIT), ビス (ジイミノ) ニッケル(NiDI)ナノシートも適切な界面反応条件を用いることにより合成でき、NiAT, NiIT は水素発生反応 (HER) の良好な電気化学触媒能を示し、NiDI は多電子レドックス特性に基づいて二次電池の正極材料として機能する。

さらに、二相界面反応を用いて合成したビス (テルピリジン) 鉄およびコバルト (FeTPY, CoTPY)ナノシートは良好なエレクトロクロミック特性, ビス (テルピリジン) 亜鉛(ZnTPY)ナノシートは発光特性を示す。またビス (ジピリナト) 錯体(ZnDP)ナノシートは光電変換機能を示す。

【結語】 配位ナノシートは電子物性のみならず、金属錯体ユニットの物理的、化学的特徴を活かすことによって、光学材料、磁性材料、エネルギー貯蔵材料や触媒としての潜在能力を持っている。

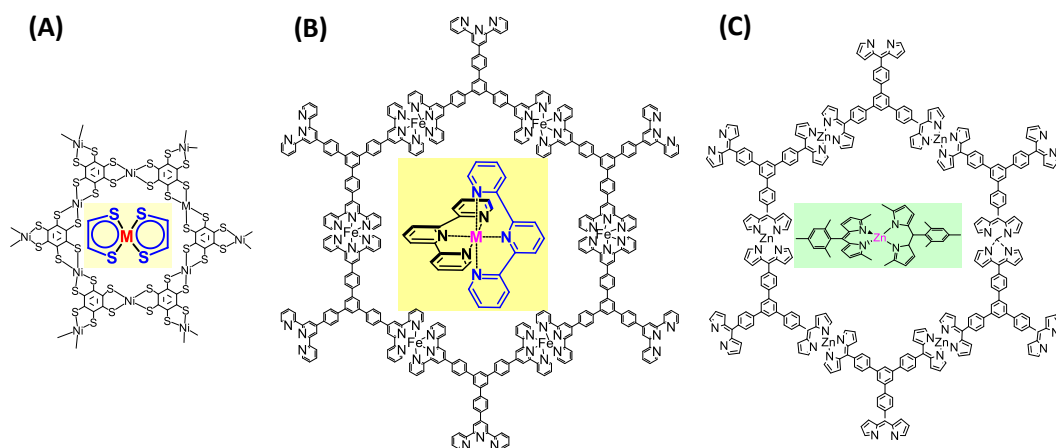


Fig. 2. Bis(dithiolato)metal (MDT) nanosheet (A), bis(terpyridine)metal (MTPY) nanosheet (B), and bis(dipyridinato)zinc (ZnDP) nanosheet (C).

【参考文献】

- [1] R. Sakamoto, K. Takada, X. Sun, T. Pal, T. Tsukamoto, E. J. H. Phua, A. Rapakousiou, K. Hoshiko, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **320-321**, 118 (2016); H. Maeda, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Langmuir* **32**, 2527 (2016) (Feature Article); H. Maeda, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **346**, 139-149 (2017), R. Sakamoto, K. Takada, T. Pal, H. Maeda, T. Kambe, H. Nishihara, *Chem. Commun.* **53**, 5781-5801 (2017), and the references therein.
- [2] 機能性を示す金属錯体ナノシート (CONASH). 坂本良太, 前田啓明, 西原 寛, CSJ カレントレビュー 25 「二次元物質の科学」(日本化学会編, 化学同人, 2017), Chap.19, pp.180-187.