

金属錯体二次元物質「配位ナノシート」の創製と特性・機能

(東理大総研) ○西原 寛

Creation, characteristics and functions of the metal complex two-dimensional polymer "coordination nanosheet" (*Research Center for Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Hiroshi Nishihara

The coordination nanosheet (CONASH) refers to a ultra- thin film of a two-dimensional (2D) conjugated polymer composed of metal ions and planar bridging organic π -ligands. Contrarily to inorganic nanosheets such as graphene and transition metal dichalcogenide (TMDC), CONASH can be synthesized at the liquid-liquid and gas-liquid interface. There are numerous combinations of metals and ligands, such that various chemical structures can be obtained. Also, most coordination reactions proceed under ambient conditions, such that easy and cheap bottom-up synthetic method can be employed. In fact, by using a coordination reaction at a two-phase interface such as a liquid-liquid interface or a gas-liquid interface, it is possible to synthesize nanosheets from multiple layers to single-layer or atomic layer nanosheets.

In this presentation, synthesis and structures of several examples of coordination nanosheets and their physical and chemical properties and functions such as electrical conductivity, redox activity, electrocatalytic properties for hydrogen evolution reactions (HER), energy storage capacities, electrochromic properties, photo-electron conversion abilities will be reported.

Keywords : Metal complex; Two-dimensional material; Nanosheet; Conductivity, Metalladitholene

近年、グラフェンや二硫化モリブデンを始めとする TMDC など、薄さが単原子層に達する二次元物質「ナノシート」が、特異な物理的、化学的性質を有することから、基礎科学および応用技術の両面から注目されている。ナノシートの一つに、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”がある。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と配位子の組合せが豊富で、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容易に合成できること、3) 錯体の持つ多彩でユニークな特性・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での錯形成反応を用いることによって、多層から単層・数層のナノシートまで合成できる¹⁾。

ヘキサベンゼンチオール (BHT) と金属イオンとの反応では空孔をもつ $M_{1.5}BHT$ 構造と空孔のない Ni_3BHT 構造が生成する。ニッケルの場合には、ナトリウムイオンの共存の有無によって、両構造を作り分けることができる。パラジウムや白金では $M_{1.5}BHT$ 構造、銅や鉄では Ni_3BHT 構造をとる。これらのメタラジチオレンナノシートは金属の種類に依存して、金属的な性質から半導体的な性質まで電子物性が大きく変化する。

$M_{1.5}$ BHT と同様な幾何構造のビス (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) 金属 (MDI, $M = Ni, Co, Cu$) ナノシートも二相界面で合成できる。MDI の場合には、酸化的な条件で生成するので、酸素や酸化剤を用いる化学合成に加えて、電気化学的な酸化反応で電極薄膜として得ることができる。またトリステルピリジン配位子やトリスジピリナト配位子を用いることによって、ビス (テルピリジン) 金属 (MPY, $M = Fe, Co, Zn$) ナノシートやビス (ジピリナト) 亜鉛 (ZnDP) ナノシートが得られる。

上記の配位ナノシートは、物理的、化学的に興味深い特性を示す。例えば、 $Ni_{1.5}$ BHT, $Pd_{1.5}$ BHT, $Pt_{1.5}$ BHT, NiAT, NiDI, CoDI, CuDI はいずれも水素発生反応 (HER) の良好な電気化学触媒能を示し、とくに電気化学的に数分で合成できる NiDI 電極薄膜は、高耐久性の高活性な触媒となる²⁾。また、NiDI, CuDI 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³⁾。さらに、FeTPY, CoTPY は良好なエレクトロクロミック特性, ZnTPY は発光特性を示し、ZnDP は光電変換機能を示す。Fe₃BHT の紫外光吸収能を利用して作製したセルフパワー光検出器は、大気下で非常に高い長期安定性をもつ⁴⁾。

上記のように、配位ナノシートは電子材料、光学材料、エネルギー貯蔵材料や触媒として興味深い物質群である。

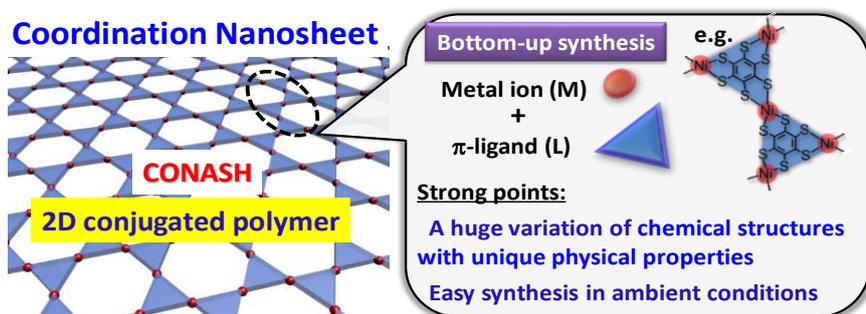


Fig. 1. Concept of “coordination nanosheet”.

- 1) H. Maeda, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 139-149, R. Sakamoto, K. Takada, T. Pal, H. Maeda, T. Kambe, H. Nishihara, *Chem. Commun* **2017**, *53*, 5781-5801, and the references therein.
- 3) K.-H. Wu, J. Cao, T. Pal, H. Yang, H. Nishihara, *ACS Appl. Energ. Mater.* **2021**, *4*, 5403-5407.
- 4) K. Sakaushi, H. Nishihara, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 3003-3015, and the references therein.
- 5) Y.-C. Wang, C.-H. Chiang, C.-M. Chang, H. Maeda, N. Fukui, T. Wang, C.-Y. Wen, K.-C. Lu, S.-K. Huang, W.-B. Jian, C.-W. Chen, K. Tsukagoshi, H. Nishihara, *Adv. Sci.* **2021**, 2100564.