

# INORGANIC CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) “Bis(aminothiolato)nickel nanosheet as a redox switch for conductivity and an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction.”

Study for development of 2D materials which are employed by ligand favoring horizontal coordination has been well investigated, and the 2D materials are promising for contribution to development of materials which are different from 3D solid materials. Reports for coordination nanosheet based on 1,3,5-triaminobenzene-2,4,6-trithiol, which is chemical compounds of benzene

with three amino groups and three thiol groups, has been very limited. In this work, this compound and nickel(II)

acetylacetonate was mixed by liquid-liquid interfacial method as well as liquid-gas

interfacial method to form solid, and the measurement results of the solid by X-ray photoelectron (XP) spectroscopy, infrared (IR) absorption spectroscopy, and scanning electron microscopy are described. The sheet was prepared from liquid-liquid interface of dichloromethane solution of nickel(II) acetylacetonate and aqueous ligand without oxidized agent. Additionally, the reaction at interface of liquid and gas enable us to observe single layered nanosheet by atomic force microscope. By using this method, previously reported amino complex was obtained instead of imino complex. Therefore, this material has two stable states of bis(aminothiolato)nickel nanosheet and bis(iminothiolato)nickel nanosheet. Image of optical microscope of multi-layered nickel aminothiolato is shown. This literature say that the measurement and interpretation of the results of XP spectroscopic measurement. The result and spectra of IR absorption spectroscopy is described. The image of high-resolution transmittance electron microscopy is displayed, and the result of selected area diffraction

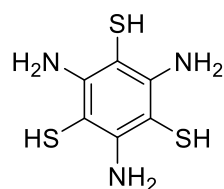


Fig. 1. Chemical structure of 1,3,5-triaminobenzene-2,4,6-trithiol

pattern is also described. Moreover, the results of grazing incidence X-ray diffraction are described, and the comparison with its simulation is performed. The mentions of reversible interconversion between NiAT and NiIT from the result of IR spectroscopy are also described. The electrical conductivity of NiAT is  $3 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ . The measurement results of cyclic voltammetry of NiIT and NiAT are described. Hydrogen evolution reaction is investigated by using NiAT, and the result is described.

1.(1)-20) *Chem. Sci.*, **8**, 8078–8085 (2017)

### (2) “Conducting $\pi$ -Conjugated Bis(iminothiolato)nickel Nanosheet”

Coordination nanosheet (CONASH) of hexaaminobenzene which has six amino groups in benzene has been reported, and CONASH using hexathiolbenzene which has six thiol groups in benzene has been reported as well. However, number of reports for benzene which has both amino and thiol groups has been very limited. The number of reports for coordination nanosheet has been limited, and in this work, 1,3,5-triamino-2,4,6-trithiolbenzene was employed as study for CONASH. 1,3,5-Triamino-2,4,6-trithiolbenzene was mixed with nickel(II) acetate and oxidizing agent, ferrocenium tetrafluoroborate in aqueous ammonia under argon atmosphere to obtain solid powder (bulk-NiIT). The result of x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the powder shows that signal at 400.0 eV due to Ni 2p, which is similar to that of bis(iminothiolato)nickel(II) at 399.9 eV. IR spectra show that signal around 2500  $\text{cm}^{-1}$  is not observed by using bulk-NiIT which is often observed as S-H stretching vibration by using free ligand. It is described that the all thiol group in obtained solid binds to nickel center. The material whose thickness is 20 nm was observed by using atomic force microscope (AFM) of nano-NiIT which was prepared by liquid-liquid interfacial method of dichloromethane and ammonia solution, nickel acetylacetonate, ligand, and ferrocenium tetrafluoroborate.

1.(1)-14) *Chem. Lett.*, **46**, 1072–1075 (2017)

# 無機化学研究室

## 研究ハイライト

### (1) 水素発生反応の電気化学触媒と導電性の酸化還元スイッチとしてのビス(アミノチオラト)ニッケルナノシート

横方向に錯形成しやすい配位子を用いて二次元状の物質を開発する研究は盛んに行われており、分子が三次元に広がって形成される固体と性質が異なることが予想され革新的な材料開発の寄与が期待されている。ベンゼンに三つのアミノ基と三つのチオール基を結合させた化合物 1,3,5-triaminobenzene-2,4,6-trithiol を用いた配位ナノシートの研究

は極めて限られていた。この研究ではこの化合物とニッケルアセチルアセトナート錯体を用い二層界面法により作成した固体について X 線光電子分光、赤外線吸収分光、走査型電子顕微鏡などの測定結

果が記載されている。酸化剤を加えずに配位子の水溶液とニッケルアセチルアセトナート錯体のジクロロメタン溶液との液液界面からシートを作成した。また気体と液体の界面での反応から原子間力顕微鏡で単層のナノシートが観測できることを見出した。この方法では以前報告したイミノ体とは異なりアミノ体が得られた。したがってこの物質はビス(アミノチオラト)ニッケル(NiAT)ナノシートとビス(イミノチオラト)ニッケル(NiIT)ナノシートの二種類の状態を安定にとる。多層のニッケルアミノチオラトについて光学顕微鏡の画像が載せられている。この文献には X 線光電子分光の測定結果とその解釈が記載されている。また赤外線吸収分光(IR)の測定結果とスペクトルが載せられている。高分解能透過型電子顕微鏡の画像が載せられており、制限視野電子回折の結果についても述べられている。また微小角 X 線入射回折の結果も載せられており、そのシミュレーションとの比較検討がなされている。NiAT と NiIT との可逆的変換について IR の結

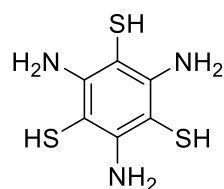


図 1 1,3,5-triaminobenzene-2,4,6-trithiol の化学構造式

果から言及がなされている。NiAT の電気伝導率は  $3 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  であった。NiAT と NiIT の電気化学測定であるサイクリックボルタメトリーの測定結果が記載されている。アミン錯体について水素発生反応について検討が行われており結果が記載されている。

1.(1)-20) *Chem. Sci.*, 8, 8078–8085 (2017)

### (2) 導電性 $\pi$ -共役ビス(イミノチオラト)ニッケルナノシート

アミノ基が六つ結合したベンゼンであるヘキサアミノベンゼンを用いた配位ナノシート、チオール基が六つ結合したベンゼンであるヘキサチオールベンゼンを用いた配位ナノシートはそれぞれ研究されている。しかしアミノ基とチオール基の両方を含むベンゼンを用いた配位ナノシートは報告されていない。配位ナノシートの研究は数が限られており、今回 1,3,5-トリアミノ-2,4,6-トリチオールベンゼンを用いた配位ナノシートについて研究が行われた。1,3,5-トリアミノ-2,4,6-トリチオールベンゼンを酢酸ニッケル(II)と酸化剤であるフェロセニウムテトラフルオロボラートとアンモニア水中アルゴン下で混合させることによりバルクの固体粉末(bulk-NiIT)を得た。この粉末の X 線光電子分光を測定すると、Ni 2p の信号について、400.0 eV に観測され、配位原子が二つである配位子を用いたビス(イミノベンゼン-2-チオラト)ニッケル(II)の固体(399.9 eV)とよく一致していた。赤外線吸収スペクトルから、配位子のみで観測された S-H 結合の伸縮振動があるときに観測される  $2500 \text{ cm}^{-1}$  付近の信号が bulk-NiIT では観測されておらず、得られた固体中のチオール基がすべてニッケル金属中心と結合していると記載されている。ジクロロメタンとアンモニア水の液液界面でニッケルアセチルアセトナート錯体、配位子、フェロセニウムテトラフルオロホウ酸塩から作成した nano-NiIT について原子間力顕微鏡 AFM の測定を行ったところ、厚みが 20 nm の物質が観測された。nano-NiIT で観測された XPS の信号は bulk-NiIT と十分に一致していた。

1.(1)-14) *Chem. Lett.*, 46, 1072–1075 (2017)

## 1. 原著論文

### (1) Referred Journals

- 1) Conjugates between photosystem I and a carbon nanotube for a photoresponse device. D. Nii, M. Miyachi, Y. Shimada, Y. Nozawa, M. Ito, Y. Homma, S. Ikehira, Y. Yamanoi, H. Nishihara, T. Tomo, *Photosynth. Res.*, **133**, 155-162 (2017).
- 2) 酸性水溶液中の鉄表面における吸着性陰イオンと有機陽イオンインヒビターの吸着挙動. 荒牧 國次, 萩原 美典, 西原 寛, *材料と環境*, **66**, 268-272 (2017).
- 3) Photocurrent generation of reconstituted photosystem II on self-assembled gold film. M. Miyachi, S. Ikehira, D. Nishiori, Y. Yamanoi, M. Yamada, M. Iwai, T. Tomo, S. I. Allakhverdiev, H. Nishihara, *Langmuir*, **33**, 1351-1358 (2017).
- 4) A simple zinc(II) complex that features multifunctional luminochromism induced by reversible ligand dissociation. T. Tsukamoto, R. Aoki, R. Sakamoto, R. Toyoda, M. Shimada, Y. Hattori, M. Asaoka, Y. Kitagawa, E. Nishibori, M. Nakano, H. Nishihara, *Chem. Commun.*, **53**, 3657-3660 (2017).
- 5) Theoretical study on S1 and T1 states of homoleptic bis(dipyrrinato)zinc(II) model complex. M. Asaoka, Y. Kitagawa, R. Teramoto, K. Miyagi, Y. Natori, R. Sakamoto, H. Nishihara, M. Nakano, *Polyhedron*, **136**, 113-116 (2017).
- 6) Crystalline Graphdiyne Nanosheets Produced at a Gas/Liquid or Liquid/Liquid Interface. R. Matsuoka, R. Sakamoto, K. Hoshiko, S. Sasaki, H. Masunaga, K. Nagashio, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 3145-3152 (2017).
- 7) Photofunctionality in Porphyrin-Hybridized Bis(dipyrrinato)zinc(II) Complex Micro- and Nanosheets. R. Sakamoto, T. Yagi, K. Hoshiko, S. Kusaka, R. Matsuoka, H. Maeda, Z. Liu, Q. Liu, W.-Y. Wong, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 3526-3530 (2017).
- 8) Supramolecular Two-Dimensional Network Mediated via Sulfur's  $\sigma$ -Holes in a Conducting Molecular Crystal: Effects of Its Rigidity on Physical Properties and Structural Transition. C. Ohde, T. Kusamoto, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, H. Nishihara, *Crystal Growth & Design*, **17**, 2203-2210 (2017).
- 9) Solvent-Controlled Doublet Emission of an Organometallic Gold(I) Complex with a Polychlorinated Diphenyl(4-pyridyl)methyl Radical Ligand: Dual Fluorescence and Enhanced Emission Efficiency. Y. Ogino, T. Kusamoto, Y. Hattori, M. Shimada, M. Tsuchiya, Y. Yamanoi, E. Nishibori, K. Sugimoto, H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **56**, 3909-3915 (2017).
- 10) Coordination Nanosheets Based on Terpyridine-Zinc(II) Complexes: As Photoactive Host Materials. T. Tsukamoto, K. Takada, R. Sakamoto, R. Matsuoka, R. Toyoda, H. Maeda, T. Yagi, M. Nishikawa, N. Shinjo, S. Amano, T. Iokawa, N. Ishibashi, T. Oi, K. Kanayama, R. Kinugawa, Y. Koda, T. Komura, S. Nakajima, R. Fukuyama, N. Fuse, M. Mizui, M. Miyasaki, Y. Yamashita, K. Yamada, W. Zhang, R.-C. Han, W. Liu, T. Tsubomura, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 5359-5366 (2017).
- 11) Access to Chiral Silicon Centers for Application to Circularly Polarized Luminescence Materials. S. Koga, S. Ueki, M. Shimada, R. Ishii, Y. Kurihara, Y. Yamanoi, J. Yuasa, T. Kawai, T. Uchida, M. Iwamura, K. Nozaki, H. Nishihara, *J. Org. Chem.*, **82**, 6108-6117 (2017).
- 12) Liquid/Liquid Interfacial Synthesis of a Click Nanosheet. A. Rapakousiou, R. Sakamoto, R. Shiotsuki, R. Matsuoka, U. Nakajima, T. Pal, R. Shimada, A. Hossain, H. Masunaga, S. Horike, Y. Kitagawa, S. Sasaki, K. Kato, T. Ozawa, D. Astruc, H. Nishihara, *Chem. Eur. J.*, **23**, 8443-8449 (2017).
- 13)  $\beta$ -IminoBODIPY oligomers: Facilely accessible  $\pi$ -conjugated luminescent BODIPY arrays. M. Tsuchiya, R. Sakamoto, M. Shimada, Y. Yamanoi, Y. Hattori, K. Sugimoto, E. Nishibori, H. Nishihara, *Chem. Commun.*, **53**, 7509-7512 (2017).
- 14) Conducting  $\pi$ -Conjugated Bis(iminothiolato)nickel Nanosheet. X. Sun, K.-H. Wu, R. Sakamoto, T. Kusamoto, H. Maeda, H. Nishihara, *Chem. Lett.*, **46**, 1072-1075 (2017).
- 15) Multi-functional Octamethyltetrasila[2.2]cyclophanes: Conformational Variations, Circularly Polarized

- Luminescence, and Organic Electroluminescence. M. Shimada, Y. Yamanoi, T. Ohto, S.-T. Pham, R. Yamada, H. Tada, K. Omoto, S. Tashiro, M. Shionoya, M. Hattori, K. Jimura, S. Hayashi, H. Koike, M. Iwamura, K. Nozaki, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 11214-11221 (2017).
- 16) Mechano-, thermo-, solvato-, and vapochromism in bis(acetato- $\kappa$ 1O)[4'-(4-(diphenylamino)phenyl)-](2,2':6', 2"-terpyridine- $\kappa$ 3N,N',N'')zinc(II) and its polymer. T. Tsukamoto, R. Aoki, R. Sakamoto, R. Toyoda, M. Shimada, Y. Hattori, Y. Kitagawa, E. Nishibori, M. Nakano, H. Nishihara, *Chem. Commun*, **53**, 9805-9808 (2017).
  - 17) A Photochemical Hydrogen Evolution System Combining Cyanobacterial Photosystem I and Platinum Nanoparticle-terminated Molecular Wires. Mariko Miyachi, Kyoko Okuzono, Daiki Nishiori, Yoshinori Yamanoi, Tatsuya Tomo, Masako Iwai, Suleyman I. Allakhverdiev, and Hiroshi Nishihara, *Chem. Lett.*, **46**, 1479-1481 (2017).
  - 18) Peptide aptamer-assisted immobilization of green fluorescent protein for creating biomolecule-complexed carbon nanotube device. D. Nii, Y. Nozawa, M. Miyachi, Y. Yamanoi, H. Nishihara, T. Tomo, Y. Shimada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 107001 (2017).
  - 19) Bis(dipyrrinato)zinc(II) Complex Chiroptical Wires: Exfoliation into Single Strands and Intensification of Circularly Polarized Luminescence. R. Aoki, R. Toyoda, J. F. Kögel, R. Sakamoto, J. Kumar, Y. Kitagawa, K. Harano, T. Kawai, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 16024-16027 (2017).
  - 20) Bis(aminothiolato)nickel nanosheet as a redox switch for conductivity and an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. X. Sun, K.-H. Wu, R. Sakamoto, T. Kusamoto, H. Maeda, X. Ni, W. Jiang, F. Liu, S. Sasaki, H. Masunaga, H. Nishihara, *Chem. Sci.*, **8**, 8078-8085 (2017).
  - 21) Attachment chemistry of aromatic compounds on a Silicon(100) surface. A. Henriksson, D. Nishiori, H. Maeda, M. Miyachi, Y. Yamanoi, H. Nishihara, *Surface Science*, **669**, 140-144 (2017).

## (2) その他

該当なし。

## 2. 総説・解説

- 1) Interfacial synthesis of electrofunctional coordination nanowires and nanosheets of bis(terpyridine) complexes. H. Maeda, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.*, **346**, 139-149 (2017).
- 2) Coordination nanosheets (CONASHs): strategies, structures and functions. R. Sakamoto, K. Takada, T. Pal, H. Maeda, T. Kambe, H. Nishihara, *Chem. Commun*, **53**, 5781-5801 (2017).
- 3) 「質的・実体的」「巨視的・微視的」「定性的・定量的」などの視点から見える「物質」を科学する楽しさ. 西原 寛、理科の教育、Vol.66 (11)、通巻 784 号、5-8 (2017).

## 3. 著書

- 1) 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), Chap.19, pp.180-187 (2017).