

# INORGANIC CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) “Multielectron-Transfer-based Rechargeable Energy Storage of Two-Dimensional Coordination Frameworks with Non-Innocent Ligands”

As skeleton of bis(diamino)nickel complex (NiDI) is known to show both oxidation and reduction, multiple electron transfer is expected. Therefore, chemical compound which is expected to be mainly containing many moieties can be promising. It is expected that investigation of properties of the complex of nickel and the ligand, hexaaminobenzene (Fig. 1), which is

benzene containing six amino groups, contribute to the development of materials. Nanosheet made of this combination, NiDI, has been reported. In this work, finding of possibilities that this

material can be cathodic electrode and energy storage is described. Additionally, the results based on insertion of cation and anion are elucidated. High resolution transmittance electron microscope of crystalline NiDI is shown. The properties of electrode which is employed by prepared material, multiwall carbon nanotube, and polyvinylidene difluoride have been investigated. The electrode as cathode, metal lithium as anode, separator based on polymer, lithium hexafluorophosphate, and mixture of ethylene carbonate and diethyl carbonate as electrolyte solution were measured. The relationship between distortion of hexafluorophosphate and NiDI is pointed out from the results of IR spectra. The cyclic voltammetry, behavior of charge and discharge, and evaluation using electrochemical impedance measurement are described. The results of powder X-ray diffraction as well as X-ray photoelectron spectroscopy for powder of as-synthesized, oxidized, and reduced states are shown. In this work, this type of material is found to

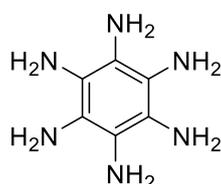


Fig. 1. Chemical structure of hexaaminobenzene.

be important for electrode materials.

1.(1)-6) *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57,8886–8890.

### (2) “Oxidation-promoted Interfacial Synthesis of Redox-active Bis(diimino)nickel Nanosheet”

Combination of nickel and hexathiolbenzene is focused on due to the conductivity, therefore, the investigation of effects by atoms on properties of materials are expected to be promising for development of materials. Hexaaminobenzene is benzene which has six amino groups, and the nitrogen atom moieties can form coordination bond with metal. Especially, combination of this ligand and metal, which often favors square planar coordination structure such as nickel(II), is expected to form two dimensional sheet-shaped materials. In this work, we have reported materials which are obtained from combination of hexaaminobenzene (HAB) and nickel. The mixture of nickel(II) acetate in aqueous ammonia and HAB·3HCl in water at room temperature was promoted by dioxygen to form material. The obtained material was measured by powder X-ray diffraction (pXRD), scanning electron microscope, and transmission electron microscope. The signals of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), IR spectroscopy, and pXRD are similar to those of reported NiDI nanosheet. Measurement of atomic force microscope reveals that the materials, whose thickness is several micrometers or 20 nanometers, were observed. The result of measurement of SQUID is described. Transparent electrode, indium-tin oxide, in ammonia solution of ligand and nickel acetate, was electrochemically oxidized. Interpretation of the result of pXRD, IR, and XPS for the materials obtained from this method are also described. UV-vis absorption spectrum of this materials show that broad signals at 700–1500 nm, and the maximum wavelength of the signal is 1060 nm. The cyclic voltammetry shows that the wave at 0.28 V vs. ferrocene/ferrocenium was observed.

1.(1)-3) *Chem. Lett.* 2018, 47, 126–129.

## 研究ハイライト

## (1) 配位子と二次元配位骨格の多電子移動に基づく多充電可能なエネルギー貯蔵

ビス(ジイミノ)ニッケル錯体の骨格(NiDI)は酸化も還元も示すことから多電子電子移動を示すことが期待されている。このためこの骨格を多数含むことが予想される化合物は有望である。ヘキサアミノベンゼンにはベンゼンにアミノ基が六つ結合しており、そのニッケルとの錯体の性質解明は材料開発に役立つことが期待される (Fig. 1)。この組み合わせから合成されたナノシートは報告されている。この物質が正極材料となりエネルギー貯蔵可能である

ことを新たに発見したことが記述されている。またカチオンとアニオンの挿入に基づいていることも解明した。結晶性の NiDI の高分解能透過型電子顕微鏡の

測定結果が記載されている。合成した物質に多層カーボンナノチューブとポリフッ化ピニリデンを用いて作成した電極の性質が調査されている。この電極を正極、金属リチウムを負極、高分子由来のセパレータ、ヘキサフルオロリン酸リチウム、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの混合物を電解質溶液として測定がなされている。赤外線吸収スペクトルの測定結果からヘキサフルオロリン酸イオンのゆがみと NiDI との関連性が指摘されている。サイクリックボルタンメトリーや充放電挙動、電気化学インピーダンス測定を用いた評価などが文献に記載されている。合成したままの粉、酸化した状態の粉、および還元した状態の粉について粉末 X 線回折の結果と X 線光電子分光の結果が表記されている。今回の研究はこのような物質が電極材料として重要であることを示している。

1.(1)-6) *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 8886–

## (2) 酸化還元活性なビス(ジイミノ)ニッケルナノシートの酸素で促進される界面合成

ニッケルとヘキサチオールベンゼンから形成された物質は導電性を示すことから着目されており、その構成原子が変化することによる性質への影響の調査は将来有望な材料開発が期待される。ヘキサアミノベンゼンはアミノ基が六つ結合したベンゼンであり、その窒素の部分で金属と結合を形成することができる。特にニッケルなどの平面形の配位構造を好む金属と組み合わせると二次元のシート状の物質が形成されることが期待できる。我々はヘキサアミノベンゼン(HAB)とニッケルとの組み合わせから得られた物質について報告した。酢酸ニッケルのアンモニア水溶液と HAB·3HCl の水溶液との混合物から室温で酸素により促進されて形成された物質を得た。この物質の粉末 X 線回折の測定、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡の測定が行われた。粉末 X 線回折、赤外線吸収スペクトル、X 線光電子分光の信号はすでに報告された NiDI のナノシートの信号と十分類似していた。原子間力顕微鏡の測定結果から、厚みがマイクロメートルオーダーや 20 nm 程度の物質を観測することができた。作成された NiDI のナノシートについて超伝導量子干渉計(SQUID)の測定結果が報告されている。透明な導電性電極である酸化インジウムスズを配位子と酢酸ニッケル、アンモニア水中で電解酸化させることで得られた電極について実験が行われている。この方法で得られた物質についても XPS、IR、pXRD の測定結果についての解釈が記載されている。紫外可視吸収スペクトルから 1060 nm 付近に吸収極大を示し、700-1500 nm にブロードな信号が観測されていることが分かった。サイクリックボルタンメトリーから 0.28 V vs. フェロセン/フェロセニウム に波が観測された。

1.(1)-3) *Chem. Lett.* 2018, 47, 126–129.

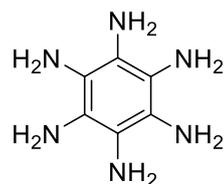


Fig. 1. ヘキサアミノベンゼンの化学構造式

## 1. 原著論文

### (1) Referred Journals

- 1) Cation-responsive turn-on fluorescence and absence of heavy atom effects of pyridyl-substituted triarylmethyl radicals. Y. Hattori, S. Kimura, T. Kusamoto, H. Maeda, H. Nishihara, *Chem. Commun.* **54**, 615-618 (2018).
- 2) A luminescent organic radical with two pyridyl groups: high photostability and dual stimuli-responsive properties, with theoretical analyses of photophysical processes. S. Kimura, A. Tanushi, T. Kusamoto, S. Kochi, T. Sato, H. Nishihara, *Chem. Sci.*, **9**, 1996-2007 (2018).
- 3) Oxidation-promoted Interfacial Synthesis of Redox-active Bis(diimino)nickel Nanosheet. E. J. H. Phua, K.-H. Wu, K. Wada, T. Kusamoto, H. Maeda, J. Cao, R. Sakamoto, H. Masunaga, S. Sasaki, J.-W. Mei, W. Jiang, F. Liu, H. Nishihara, *Chem. Lett.*, **47**, 126-129 (2018).
- 4) Dinuclear Diphosphine Complexes of Gold(I) Alkynyls, the Effects of Alkynyl Substituents onto Photophysical Behavior. J. R. Shakirova, M. Shimada, D. A. Olisov, G. L. Starova, H. Nishihara, S. P. Tunik, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **644**, 308-316 (2018).
- 5) Aggregation-Induced Emission Enhancement from Disilane-Bridged Donor-Acceptor-Donor Luminogens Based on the Triarylamine Functionality. T. M. Shimada, Y. Yamanoi, T. Ohto, H. Tada, H. Kasai, E. Nishibori, H. *ACS Appl. Mater. Int.*, **10**, 12164-12172 (2018).
- 6) Multielectron-Transfer-based Rechargeable Energy Storage of Two-Dimensional Coordination Frameworks with Non-Innocent Ligands. K. Wada, K. Sakaushi, S. Sasaki, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 8886-8890 (2018).
- 7) Magnetoluminescence in a Photostable, Brightly Luminescent Organic Radical in a Rigid Environment. S. Kimura, T. Kusamoto, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 12711-12715 (2018).
- 8) A pyrazine-incorporated graphdiyne nanofilm as a metal-free electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. R. Sakamoto, R. Shiotsuki, K. Wada, N. Fukui, H. Maeda, J. Komeda, R. Sekine, K. Harano, H. Nishihara, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 22189-22194 (2018).

## 2. 総説・解説

- 1) Efficiency breakthrough for radical LEDs. T. Kusamoto, H. Nishihara, *Nature*, **563**, 480-481 (2018).

## 3. 著書

- 1) Synthesis of Two-Dimensional (2-D) Polymer in the Realm of Liquid-Liquid Interfaces. T. Pal, H. Nishihara, in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, edited by K. Wandelt, vol. 4, pp 453-471 (2018).

## 4. その他

- 1) 分子アーキテクニクスの化学：電子部品と分子構造. 山野井慶徳、西原 寛, CSJ カレントレビュー 25 「分子アーキテクニクス」(日本化学会編、化学同人), pp.22-29 (2018).