

■原 著■ 2023 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成論文

## キラルサレン型ニッケル (II) 錯体の電解重合による 高分子膜の合成と円偏光二色性

廣津昌和<sup>1,2,4</sup> 岡西一真<sup>1</sup> 力石紀子<sup>1,2</sup> 栗村直人<sup>3</sup>

### Synthesis of Polymer Films by Electropolymerization of Chiral Salen-Type Nickel(II) Complexes and Their Circular Dichroism

Masakazu Hirotsu<sup>1,2,4</sup>, Kazuma Okanishi<sup>1</sup>, Noriko Chikaraishi<sup>1,2</sup>  
and Naoto Kuwamura<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Science, Faculty of Science, Kanagawa University, Yokohama City, Kanagawa 221-8686, Japan

<sup>2</sup> Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University, Yokohama City, Kanagawa 221-8686, Japan

<sup>3</sup> Division of Liberal Arts, Center for Promotion of Higher Education, Kogakuin University, Tokyo 192-0015, Japan

<sup>4</sup> To whom correspondence should be addressed. E-mail: mhiro@kanagawa-u.ac.jp

**Abstract:** Electrochemical properties of two chiral nickel(II) complexes with salen-type Schiff base ligands derived from (1*S*,2*S*)-1,2-diphenylethylenediamine and salicylaldehyde or 2-hydroxyacetophenone were investigated by cyclic voltammetry. Both complexes were electropolymerized on glassy carbon electrodes in the oxidation processes. The methyl groups on the C=N carbon atoms, which affect the orientation of the phenyl groups and N-N chelate ring conformation, accelerated the formation of the electropolymerized films. To investigate the polymer structures, circular dichroism of the polymer films prepared on indium tin oxide (ITO) electrodes was investigated.

**Keywords:** salen-type nickel complex, chiral Schiff base ligand, cyclic voltammetry, circular dichroism

## 序論

サリチルアルデヒドとエタン-1,2-ジアミンが2:1の比で脱水縮合して生じる Schiff 塩基はサレン(H<sub>2</sub>salen)と呼ばれ、金属イオンに対してO,N,N,O-四座配位子として作用する。サレン型錯体は置換基やキラリティーの導入に適しているため、分子触媒として広く利用されている<sup>1,2)</sup>。サレン型ニッケル(II)錯体([Ni(salen)])および誘導体(を弱いドナー性溶媒中で電解酸化すると重合し、電気活性なフィルムを形成することが報告されている(図1)<sup>3,4)</sup>。このフィルムはエレクトロクロミック材料、電極材料、不均一触媒としての利用が期待されている<sup>5-10)</sup>。

フィルム形成の過程では、フェノール酸素のパラ位で反応が進行し、ラジカルカップリングによりC-C結合が生成すると考えられている<sup>11,12)</sup>。しかし、その重合機構の詳細は明らかにされておらず、配位

子上の置換基が重合過程やポリマー構造に与える影響も未解明である。それらを明らかにすることは、錯体ポリマーの電解合成法を確立する上で重要である。

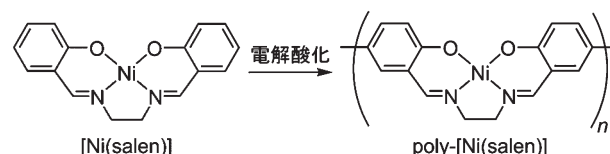


図1. サレンニッケル(II)錯体([Ni(salen)])の電解酸化反応により生じる錯体ポリマー(poly-[Ni(salen)])。

本研究では、サレン型ニッケル錯体の電解酸化重合における置換基の効果を明らかにするために、(1*S*,2*S*)-1,2-ジフェニルエチレンジアミンから誘導され

る2種類の光学活性サレン型ニッケル(II)錯体を用いた(図2)。一つはサリチルアルデヒドとの反応により得られる錯体**1**、もう一つは2-ヒドロキシアセトフェノンとの反応により得られる錯体**2**であり、両者はC=Nの炭素上の置換基が異なる。これらの電解酸化特性をサイクリックボルタンメトリーにより明らかにすると同時に、生成したポリマーフィルムの特徴を円偏光二色性(CD)分光法により調査した。

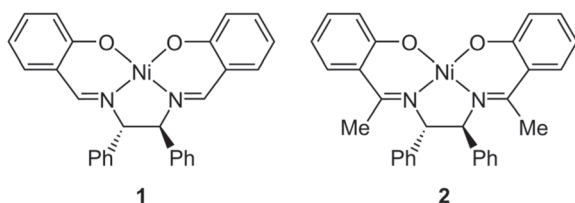


図2. (1*S*,2*S*)-1,2-ジフェニルエチレンジアミンから誘導される光学活性サレン型ニッケル(II)錯体。

## 材料と方法

### 実験手法と測定機器

(1*S*,2*S*)-1,2-ジフェニルエチレンジアミンは富士フィルム和光純薬工業株式会社から、2-ヒドロキシアセトフェノンは東京化成工業株式会社から、酢酸ニッケル(II)四水和物は関東化学株式会社から購入し、精製することなくそのまま使用した。錯体**1**および錯体**2**は文献の方法を参考に合成し、IRおよび<sup>1</sup>H NMR スペクトルにより同定した<sup>13-16</sup>)。IR スペクトルは、KBr 錠剤法を用いて JASCO FT/IR-4600 分光光度計により測定した。NMR スペクトルは JEOL ECA-400 FT-NMR 分光計により測定した。UV-Vis-NIR 吸収スペクトルは JASCO V-770 分光光度計を用いて測定した。CD スペクトルは JASCO J-820 円二色性分散計を用いて測定した。

### 電気化学測定

電気化学測定には ALS/DY2325 バイポテンショスタットを用いた。支持電解質として Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.1 M, 1 M = 1 mol dm<sup>-3</sup>) を含むジクロロメタン溶液を用いて錯体**1** (5.0 × 10<sup>-4</sup> M) および錯体**2** (5.0 × 10<sup>-4</sup> M) の試料溶液を調製し、測定前に窒素ガスでバブリングして脱酸素した。サイクリックボルタモグラムの測定では作用電極にグラッシーカーボン電極(直径: 3 mm)、対極に白金線、参照電極に Ag/Ag<sup>+</sup> 電極 (0.01 M AgNO<sub>3</sub>) を使用した。測定結果の電位は同じ条件で測定したフェロセンの酸化還元電位 (Fc<sup>+</sup>/Fc) を基準として補正した。

CD 測定用のポリマーフィルムは、サイクリックボルタンメトリーの多重掃引により Indium Tin

Oxide (ITO) 透明電極上に作製した。走査範囲は 0–1.4 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) として、走査速度 100 mVs<sup>-1</sup> で 30 サイクル掃引した後、ジクロロメタンでリンスした。

## 結果と討論

### ニッケル(II)錯体**1**および**2**の電気化学的性質

サレン型ニッケル(II)錯体のジクロロメタン溶液の電気化学的性質をサイクリックボルタンメトリーにより調査した。グラッシーカーボン電極を作用電極として測定した錯体**1**と錯体**2**のボルタモグラムの図3に、酸化波と還元波の電位を表1に示す。1回目のサイクルでは、いずれの錯体も二段階の酸化過程を示すが、二段階目の酸化は錯体**2**の方が大きく正側に現れており、電流値も大きい。

掃引回数が増えるにつれて電流値の増大が見られ、還元波のピークも明瞭になっている。このことは、多重掃引によって電極表面に錯体ポリマーが生成することを示唆している<sup>3,4</sup>)。二段階目の酸化過程より

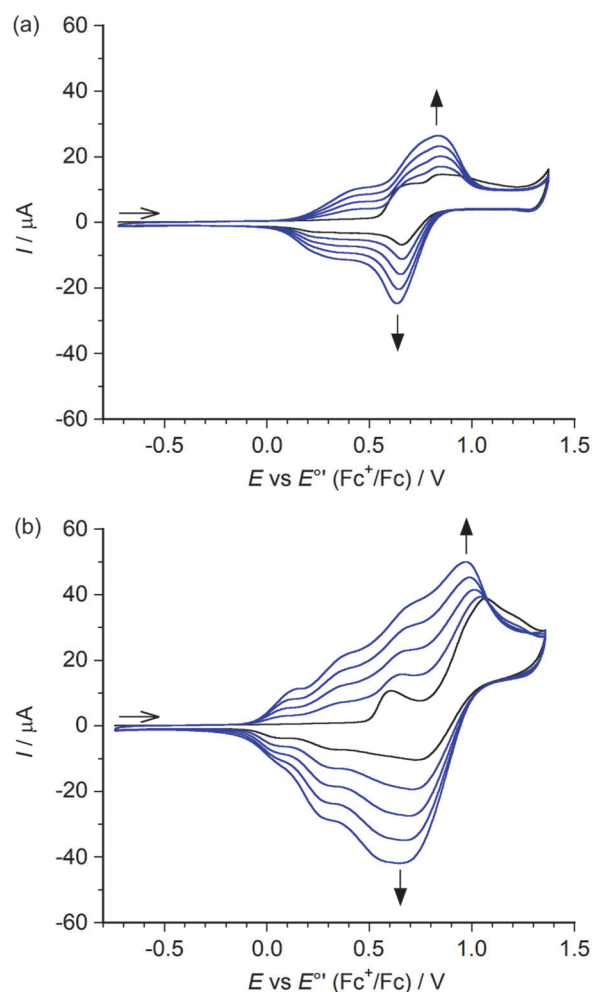


図3. (a) 錯体**1**および(b) 錯体**2**のサイクリックボルタモグラム(溶媒: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 濃度: 5.0 × 10<sup>-4</sup> M, 走査速度: 100 mVs<sup>-1</sup>, サイクル数: 5回)。

も前に折り返して掃引を繰り返しても電流値の増大は見られなかった。したがって、二段階目の酸化過程が重合反応に必須であると予想される。

表 1. 錯体 **1**, **2** の酸化波と還元波の電位

化合物	サイクル	酸化波 (V)	還元波 (V)
1	1	0.66 <sup>sh</sup> , 0.86	0.66
1	5	0.83	0.64
1	50	0.86	0.44
2	1	0.60, 1.07	0.72
2	5	0.97	0.65
2	50	0.88	0.39

多重掃引において電流値が増大する速さを比較すると、錯体 **1** よりも錯体 **2** の方が速いことが分かる。サイクル数を 50 回として多重掃引したボルタモグラムを図 4 に示す。いずれも最終的な酸化波のピーク電位は約 0.9 V、還元波のピーク電位は約 0.4 V となっている (表 1)。ただし、ピーク電流値は錯体 **2** の方が大きい。これらの結果は、錯体 **2** の方が錯体 **1** よ

りも膜形成の速度が大きいことを示している。この要因としては、重合反応に対するメチル基の電子的効果や、吸着に対するフェニル基の影響が考えられる。

次に、50 回多重掃引した後のグラッシーカーボン電極をジクロロメタンでリンスした後、電解質溶液中でサイクリックボルタンメトリー測定を行うことで吸着種の性質を調べた。錯体 **1** から生成した吸着種を **poly-1**、錯体 **2** から生成した吸着種を **poly-2** とする。サイクル数を 50 回として測定したボルタモグラムを図 5 に示す。

また、1 回目と 50 回目のサイクルにおける酸化波と還元波のピーク電位を表 2 に示す。**poly-1**、**poly-2** ともに掃引回数が増えるにつれて電流値の減少が見られる。また、0.4–0.5 V 付近にショルダーとして現れていた酸化波の電流値は次第に減少しており、**poly-1** と **poly-2** の最終的な波形は類似している。これは多重掃引の過程で吸着種の性質が変化するこ

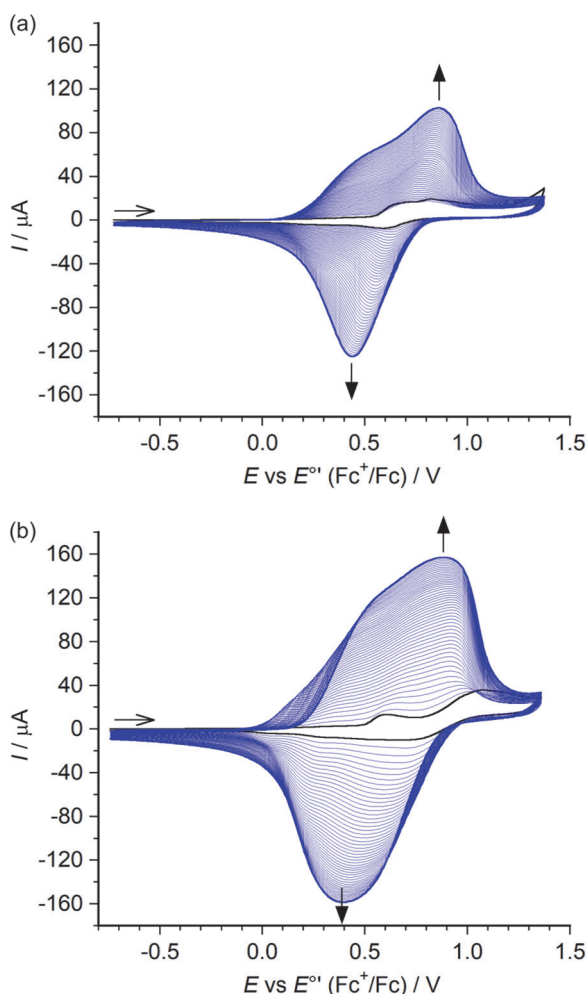


図 4. (a) 錯体 **1** および (b) 錯体 **2** のサイクリックボルタモグラム (溶媒:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 濃度:  $5.0 \times 10^{-4}$  M, 走査速度:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , サイクル数: 50 回)。

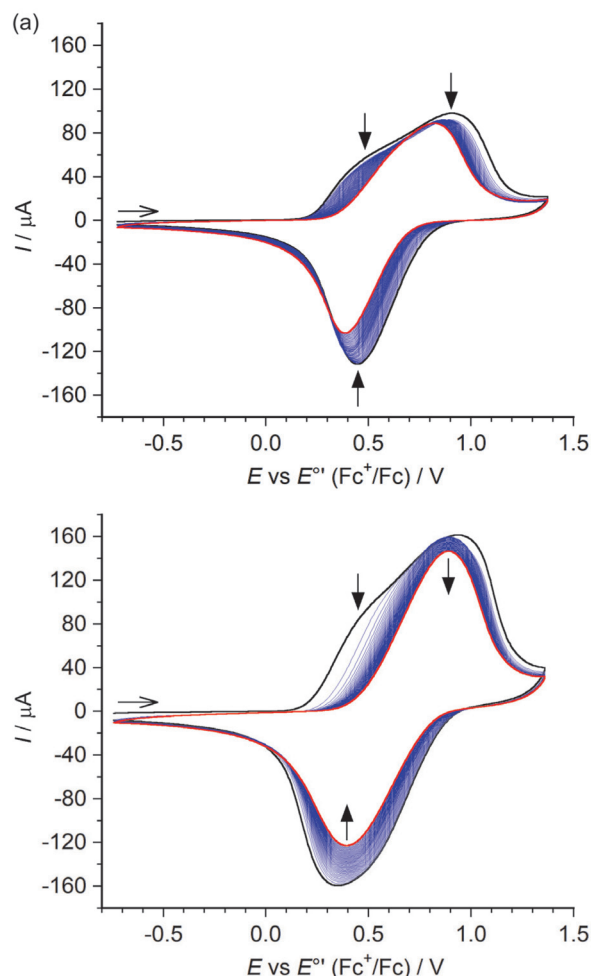


図 5. サイクリックボルタンメトリー (50 サイクル, 図 4) により生成した (a) 錯体 **1** の表面吸着種 **poly-1** および (b) 錯体 **2** の表面吸着種 **poly-2** のサイクリックボルタモグラム (溶媒:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 走査速度:  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , サイクル数: 50 回)。

とを示している。

表 2. グラッシーカーボン電極上の吸着種の酸化波と還元波の電位

化合物	サイクル	酸化波 (V)	還元波 (V)
poly-1	1	0.91	0.45
poly-1	50	0.82	0.39
poly-2	1	0.94	0.35
poly-2	50	0.89	0.39

### ニッケル (II) 錯体 1 および 2 の構造

本研究で使用したニッケル (II) 錯体 1 および 2 は、いずれも結晶構造が決定されている<sup>14, 16)</sup>。ここでは密度汎関数法 (DFT) により構造最適化を行うことで得られたモデルを用いて説明する (図 6)。

DFT 計算は、6-311G (d,p) を基底関数として、B3LYP 混成汎関数を用いて Gaussian16 プログラムにより行い、いずれも結晶構造に近い構造を得た。錯体 1 と錯体 2 では、N-N キレート環の安定な配座が異なる。錯体 1 では N-N キレート部分の 2 つのフェニル基は錯体平面と同じ方向 (エクアトリアル) に配向しており、キレート環の配座は  $\delta$  である。これに対し錯体 2 では、2 つのフェニル基は錯体平面に対して垂直 (アキシアル) に配向しており、キレート環の配座は  $\lambda$  である。錯体 2 の  $\lambda$ -配座では、C=N の炭素上のメチル基と N-N キレート部分のフェ

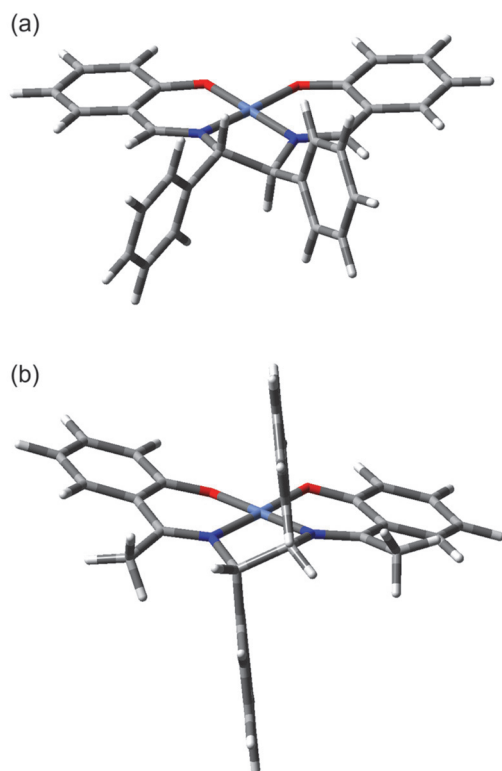


図 6. DFT 計算により最適化した (a) 錯体 1 および (b) 錯体 2 の構造。

ニル基の立体反発を避けることができるため、 $\delta$ -配座よりも安定になると考えられる。

サレン型錯体では、N-N キレート環の配座と金属周りの歪みが連動しており、 $\delta$ -配座と  $\lambda$ -配座の違いが円偏光二色性 (CD) に反映される<sup>16-18)</sup>。CD スペクトルに基づいた溶液中の構造は錯体 1, 2 のいずれも  $\lambda$ -配座と推定されており、錯体 1 の結晶構造とは異なる<sup>16, 17)</sup>。そこで錯体 1 の  $\lambda$ -配座についても DFT 計算による構造最適化を行い、エネルギーを比較したところ、 $\delta$ -配座よりも  $\lambda$ -配座の方が安定であることが示唆された。本研究では電気化学測定に使用した溶液を用いて CD スペクトルを測定した (図 7)。560 nm 付近の CD の符号が錯体 1 は負、錯体 2 は正、420 nm 付近は共に負となっており、それぞれ 1 のクロロホルム溶液と 2 のメタノール溶液に対して報告された CD パターンと一致している<sup>16, 17)</sup>。このことから、支持電解質を含むジクロロメタン溶液中においても、錯体 1 と錯体 2 は  $\lambda$ -配座が安定であると推定した。

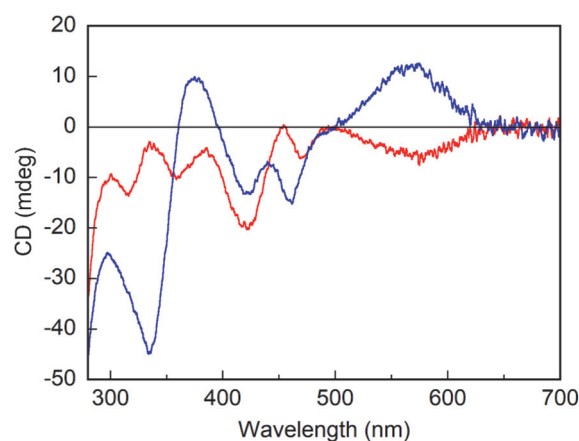


図 7. 電気化学測定に用いた錯体 1 (赤) および錯体 2 (青) のジクロロメタン溶液の CD スペクトル。

### 高分子膜の作製と CD スペクトル

キラルサレン型ニッケル (II) 錯体の電解酸化重合により生成する高分子膜の分光学的性質を調べるために、ITO 透明電極上にフィルムを作製した。錯体 1 から生成したフィルムを **poly-1'**、錯体 2 から生成したフィルムを **poly-2'** とする。これらはいずれも黄色～褐色であった。**poly-1'** および **poly-2'** の紫外可視近赤外吸収スペクトルを図 8 に示す。両者のスペクトルは類似しており、メチル基の影響は見られない。紫外可視領域の吸収帯は溶液のスペクトルにおいても見られるが、近赤外領域の吸収帯はフィルムに特有のものである。

次に、上記と同一のフィルムを用いて紫外可視領域の CD スペクトルを測定した (図 9)。強度は弱い



ものの、全領域にわたってパターンの違いが見られ、金属周りの構造の違いを反映していることが示唆される。そこで、CD パターンの違いを、モノマーとして用いたニッケル錯体の溶液の CD スペクトル(図 7) と比較した。300–350 nm の CD は、溶液でもフィルムでも比較的大きな差が見られ、400–450 nm には共通して負の CD が現れている。

一方、500 nm より長波長側では、溶液の CD スペクトルにはミラーイメージが見られるが、フィルムの CD スペクトルはいずれも正の符号を示している。後者については、フィルムの吸収スペクトルで見られた近赤外領域の新たな吸収帯が影響している可能性がある。このように、溶液とフィルムの CD スペクトルには類似点と相違点が混在しており、構造情報を得るためには、多量体に特徴的な遷移の帰属が不可欠と考えている。

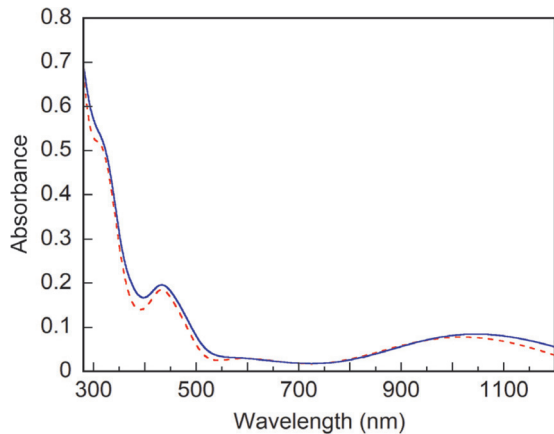


図 8. 錯体 1 および錯体 2 の電解酸化により ITO 電極上に作製した高分子膜 **poly-1'** (赤) および **poly-2'** (青) の吸収スペクトル。

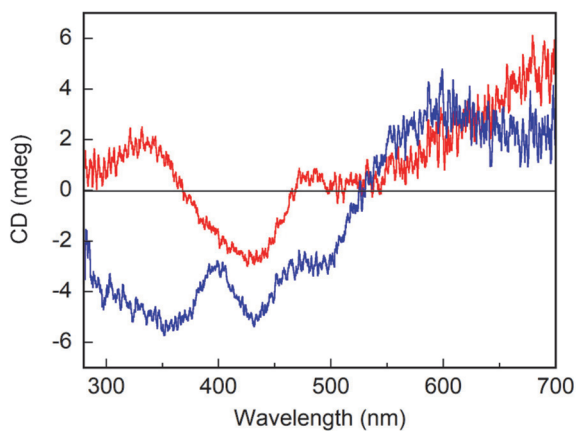


図 9. 錯体 1 および錯体 2 の電解酸化により ITO 電極上に作製した高分子膜 **poly-1'** (赤) および **poly-2'** (青) の CD スペクトル。

## 結論

(1*S*,2*S*)-1,2- ジフェニルエチレンジアミンから誘導

される 2 種類のキラルサレン型ニッケル (II) 錯体の電解酸化重合により、電極表面上に高分子膜を作製した。C=N の炭素上にメチル基を導入すると、フィルムの生成が促進されることが明らかとなった。電気化学測定に使用した溶液と ITO 電極上に作製したフィルムの CD スペクトルから、そのメチル基は溶液のみならずポリマーフィルムにおいても金属周りの構造に影響を与えていることが示された。しかしフィルムの CD から N-N キレート部分の配座を推定することは困難であった。フィルムを形成するポリマーの構造を議論するには、今後、二量体や三量体を合成して CD スペクトルを調査する必要がある。

## 謝辞

本研究の一部は、研究課題「シッフ塩基ニッケル錯体の電解酸化反応における結合形成機構の解明」に対する 2023 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成 (RIIS202303)、一部は JSPS 科研費 JP23K04895 の支援を受けて行われました。深く感謝いたします。

## 文献

- 1) Canali L and Sherrington DC (1999) Utilisation of homogeneous and supported chiral metal(salen) complexes in asymmetric catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **28**: 85-93.
- 2) Shaw S and White JD (2019) Asymmetric Catalysis Using Chiral Salen-Metal Complexes: Recent Advances. *Chem. Rev.* **119**: 9381-9426.
- 3) Vilas-Boas M, Freire C, Castro B de, Christensen PA and Hillman AR (1997) New Insights into the Structure and Properties of Electroactive Polymer Films Derived from [Ni(salen)]. *Inorg. Chem.* **36**: 4919-4929.
- 4) Vilas-Boas M, Freire C, Castro B de and Hillman AR (1998) Electrochemical Characterization of a Novel Salen-Type Modified Electrode. *J. Phys. Chem. B* **102**: 8533-8540.
- 5) Łepicka K, Pieta P, Shkurenko A, Borowicz P, Majewska M, Rosenkranz M, Avdoshenko S, Popov AA and Kutner W (2017) Spectroelectrochemical Approaches to Mechanistic Aspects of Charge Transport in meso-Nickel(II) Schiff Base Electrochromic Polymer. *J. Phys. Chem. C* **121**: 16710-16720.
- 6) Nunes M, Araújo M, Fonseca J, Moura C, Hillman R and Freire C (2016) High-Performance Electrochromic Devices Based on Poly[Ni(salen)]-Type Polymer Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**: 14231-14243.
- 7) Banasz R and Wałęsa-Chorab M (2019) Polymeric complexes of transition metal ions as electrochromic materials: Synthesis and properties. *Coord. Chem. Rev.* **389**: 1-18.
- 8) O' Meara C, Karushev MP, Polozhentceva IA, Dharmasena S, Cho H, Yurkovich BJ, Kogan S

- and Kim J-H (2019) Nickel – Salen-Type Polymer as Conducting Agent and Binder for Carbon-Free Cathodes in Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**: 525-533.
- 9) Tomczyk D, Bukowski W, Bester K, Urbaniak P, Seliger P, Andrijewski G and Skrzypek S (2017) The mechanism of electropolymerization of nickel(II) salen type complexes. *New J. Chem.* **41**: 2112-2123.
  - 10) Mierzejewska M, Lępicka K, Kalecki J, Lisowski W and Sharma PS (2022) Ni(OH)<sub>2</sub>-Type Nanoparticles Derived from Ni Salen Polymers: Structural Design toward Functional Materials for Improved Electrocatalytic Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**: 33768-33786.
  - 11) Tomczyk D, Bukowski W, Bester K, Urbaniak P, Seliger P, Andrijewski G and Skrzypek S (2017) The mechanism of electropolymerization of nickel(II) salen type complexes. *New J. Chem.* **41**: 2112-2123.
  - 12) Yankin AN, Lukyanov DA, Beletskii EV, Bakulina OY, Vlasov PS and Levin OV (2019) Aryl-Aryl Coupling of Salicylic Aldehydes through Oxidative CH-activation in Nickel Salen Derivatives. *ChemistrySelect* **4**: 8886-8890.
  - 13) Zhang W, Loebach JL, Wilson SR and Jacobsen EN (1990) Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Catalyzed by Salen Manganese Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **112**: 2801-2803.
  - 14) Ding S (2013) Crystal structure of (N,N'-bis(salicylidene)-(1*S*,2*S*)-1,2-diphenyl-1,2-ethanediaminato)-nickel(II) hemihydrate, C<sub>112</sub>H<sub>93</sub>N<sub>8</sub>Ni<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. *Z. Kristallogr. NCS* **228**: 53-54.
  - 15) Hoshina G, Tsuchimoto M and Ohba S (2000) [N,N'-Bis(salicylidene)-1,2-diphenyl-(*RS*,*SR*)-1,2-ethanediaminato]-nickel(II). *Acta Cryst.* **C56**: e122.
  - 16) Wang F, Zhang H, Li L, Hao H-Q, Wanga X-Y and Chen J-G (2006) Synthesis and characterization of chiral nickel(II) Schiff base complexes and their CD spectra-absolute configuration correlations. *Tetrahedron: Asymmetry* **17**: 2059-2063.
  - 17) Pasini A, Gullotti M and Ugo R (1977) Optically Active Complexes of Schiff Bases. Part 4. An Analysis of the Circular-dichroism Spectra of some Complexes of Different Co-ordination Numbers with Quadridentate Schiff Bases of Optically Active Diamines. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 346-356.
  - 18) Hirotsu M, Kojima M, Nakajima K, Kashino S and Yoshikawa Y (1996) Stereochemistry and Electrochemistry of Cobalt(II) and Cobalt(III) Complexes Containing Optically Active Tetridentate Schiff Base Ligands. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**: 2549-2557.