

キラル Schiff 塩基配位子を持つ C_3 対称ニッケル三核錯体の合成と電気化学的性質

(神奈川大¹・工学院大²) 古川 照人¹、○桑村 直人²、兼平 聖¹、力石 紀子¹、廣津 昌和¹

Synthesis and Electrochemical Properties of C_3 -Symmetric Trinuclear Nickel Complexes with Chiral Schiff Base Ligands (¹*Faculty of Science, Kanagawa University*, ²*Center for Promotion of Higher Education, Kogakuin University*) Teruto Furukawa,¹ ○Naoto Kuwamura,² Hijiri Kanehira,¹ Noriko Chikaraishi,¹ Masakazu Hirotsu¹

Two-dimensional (2D) polymers have been paid attention because of their uniform porous structures in two dimensions and their potential applications such as pressure-sensors and catalyst support. Although a variety of 2D polymers, classified into 2D covalent organic frameworks (COFs) and 2D metal organic frameworks (MOFs), have been reported, the 2D-sheet electropolymerization of metal complexes are still less explored. Herein, we newly designed a chiral Schiff-base ligand to form a trinuclear nickel(II) complex with a C_3 molecular symmetry. Cyclic voltammograms of the complex suggested that the oxidative electrochemical polymerization proceeded on the electrode surface to generate a polymer film. In order to inhibit the polymerization, methyl groups were introduced on the carbon atoms which form the C-C bond between the two monomers, and the properties of the monomer complex were investigated.

Keywords : C_3 symmetry, Schiff base, nickel complex, electropolymerization

2次元シート状のポリマーは、感圧センサーや触媒支持体など多様な用途に注目されている。例として、 C_3 対称を持つ平面型の分子を前駆体に、共有結合や配位結合で連結して生成する、2次元の共有結合性有機構造体(COF)や金属-有機構造体(MOF)が挙げられる。一方で、サレン配位子をもつニッケル(II)錯体は、電解酸化によりフェノール酸素のパラ位の炭素が分子間でカップリングして、配位ポリマーを生成することが報告されているが、これを用いた2次元シート状ポリマーの合成例は少ない。そこで本研究では、新規のサレン型 Schiff 塩基配位子を用いて、 C_3 対称をもつ平面型ニッケル(II)三核錯体を開発し、この電解酸化による2次元シート状配位ポリマーの形成を検討した。

新規に合成したキラル Schiff 塩基配位子を、エタノール中で酢酸ニッケル(II)と反応させることで、 C_3 対称を持つニッケル三核錯体 **1** を合成した。錯体 **1** のサイクリックボルタモグラムの測定したところ、電極表面上で電解酸化重合が進行し、ポリマーフィルムを形成することが示唆された。そこで、ポリマー化を阻害するために2つのモノマー間で C-C 結合を形成する炭素上にメチル基を導入し、モノマー錯体 **2** の性質を調査したので併せて報告する。