

ハロゲン結合と水素結合を介した 3,5-置換ピリジン臭化水素塩のチューブ状集積結晶

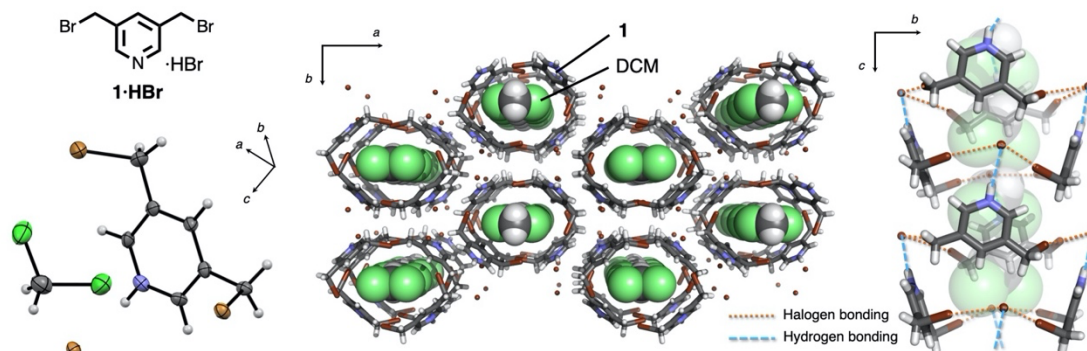
(東大院理) ○山下 優太郎・田代 省平・塩谷 光彦

Tubular Assembly of 3,5-Substituted Pyridine Hydrobromide Crystallized *via* Halogen and Hydrogen Bonding (*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○ Yutaro Yamashita, Shohei Tashiro, Mitsuhiko Shionoya

We have found that by crystallizing 3,5-bis(bromomethyl)pyridine (**1**) hydrobromide from dichloromethane, a tubular structure is constructed *via* collaborative halogen and hydrogen bonding. X-ray diffraction analysis revealed the dimerization of molecules **1** into a ring by halogen bonding between the terminal bromine atom and a bromide anion, which was further assembled into tubes by hydrogen bonding. On the other hand, only non-tubular structures were obtained from other haloalkyl or common solvents. Therefore, it was suggested that the included dichloromethane molecule acts as a template for determining the size and shape of the tubular pores.

Keywords : Halogen bonding; Hydrogen bonding; Supramolecule; Nanotube; Host-guest

近年、分子を高次構造へと集積化する分子間相互作用の一つとしてハロゲン結合が注目を集めており、含ハロゲン分子の結晶におけるネットワーク構造が数多く報告されている¹⁾。しかしながら、配位結合等からなる超分子構造モチーフの多様性と比較すると、機能的な幾何構造をもつハロゲン結合性化合物に関する知見は十分に得られていない。今回我々は、3,5-bis(bromomethyl)pyridine (**1**) の臭化水素塩をジクロロメタン (DCM) 中で結晶化することにより、ハロゲン結合と水素結合を協働的に用いたチューブ状構造が形成されることを見出した。X 線回折測定の結果、分子 **1** が両末端の臭素原子と臭化物アニオンとのハロゲン結合を介して環状に二量化し、これがさらに水素結合によりチューブ状に集積化されることが明らかになった。一方、他のハロゲン化アルキル溶媒や種々の汎用溶媒からはチューブ状構造をもたない結晶のみが得られた。チューブ空孔には溶媒の DCM 分子が包接されていたことから、DCM は空孔サイズ・形状を規定する鋳型として働くことが示唆された。



1) G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, and G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478.