

ハロゲン相互作用を利用した共役系 β -ジケチミネートの結晶成長

(高知工大院工) ○中林 真宏・林 正太郎

Crystal Growth of conjugated β -Diketiminates Using Halogen Interactions (*Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology*) ○Mahiro Nakabayashi, Shotaro Hayashi

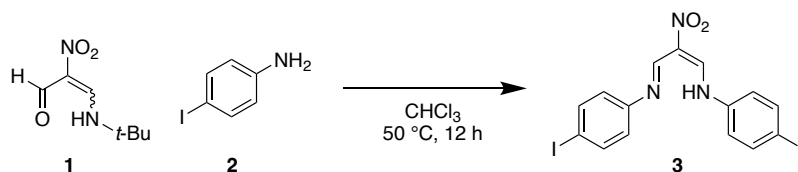
β -Diketiminates (BDIs) are used as ligand in metal complexes. For example, aluminum-BDI complex give highly efficient reduction catalytic process¹⁾. On the other hand, BDIs have an extremely electron-deficient proton on nitrogen. Therefore, we believe that the molecules yield the crystals or self-assemblies as new transport materials. In this work, we have demonstrated the synthesis of BDIs with nitro group at the α -position and their physical properties.

To give stable BDI crystal framework, BDI(I₂) was designed to expect halogen interaction. BDI(I₂) was obtained by the condensation of α -formyl- α -nitroenamine **1** with 4-iodoaniline **2** (**Scheme 1**). The product was recrystallized by *n*-hexane / chloroform solution. As a result, green and yellow crystals were obtained. Interestingly, aniline **2** was encapsulated by BDIs in green crystal.

Keywords: Diketiminates; Conjugated Molecules; Molecular Crystals

β -ジケチミネート(BDI)は金属錯体の配位子として用いられている。例えば、アルミニウムと BDI の錯体は還元触媒として働くことが明らかになっている¹⁾。一方、BDI はアミン骨格の窒素上に電子不足なプロトンを持つ。従って、BDI 分子を用いた結晶や超分子集合体は新しいキャリア輸送材料として期待されると考えられる。本研究では、 α 位にニトロ基を有する BDI の合成を行い、結晶化を試みた。また、得られた結晶の物性調査を行った。

ハロゲン相互作用によって結晶フレームワークを安定化させるため、BDI(I₂)をデザインした。 α -Formyl- α -nitroenamine **1** と 4-Iodoaniline **2** の縮合により、 α 位にニトロ基を有する BDI(I₂) **3** を合成した(**Scheme 1**)。反応混合物から再結晶を行ったところ、黄色と緑色の結晶がそれぞれ得られることが明らかになった。単結晶 X 線構造解析の結果、緑色の結晶は BDI の間にアニリン分子が包摂されていることが確認された。



Scheme 1. Synthesis of BDI(I₂) **3**.

1) Alexander Friedrich, and Sjoerd Harder *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 7756–7763.