

## ハロゲン結合の様式に基づく 4,4'-ジハロサリチリデンアニリン誘導体のポリタイプ結晶

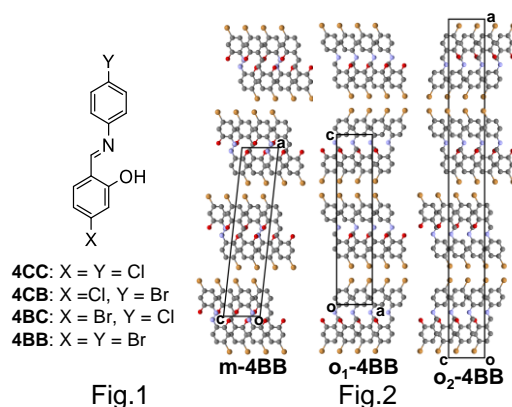
(東大生研<sup>1</sup>・東大環安セ<sup>2</sup>) 吉川 功<sup>1</sup>・張在翔<sup>1</sup>・鈴木将宏<sup>1</sup>・北條 博彦<sup>1,2</sup>

Polytypic Crystals of 4,4'-Dihalosalicylidenes based on the Types of Halogen Bonds (<sup>1</sup>*Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo*, <sup>2</sup>*Env. Sci. Ctr., Univ. Tokyo*) ○Isao Yoshikawa,<sup>1</sup> Zaixiang Zhang,<sup>1</sup> Masahiro Suzuki,<sup>1</sup> Hirohiko Houjou<sup>1,2</sup>

We synthesized 4,4'-Dihalosalicylideneaniline derivatives **4XY** (X, Y = C or B for Cl or Br substitution, Fig.1). **4CC** showed two color polymorphs, and a seed-triggered solid-to-solid phase transition by heat was observed in yellow form **4CC-y** in the presence of orange form **4CC-o** as seed.<sup>1)</sup> On the other hand, **4BB** gave three polytypic crystals. Isostructural layer structures were formed in these three crystals, while structural differences were appeared as different types of halogen bonds between the layer structures (Fig.2). Only type I halogen bonds in monoclinic **m-4BB** and type II in orthorhombic polytype **o<sub>1</sub>-4BB** were formed. On the other hand, type I halogen bond at salicylidene side bromine and type II at aniline side bromine atoms were formed in **o<sub>2</sub>-4BB** crystal. The **4CC-y** and **4BC** were isostructural to **m-4BB**, and **4CB** was same as **o<sub>2</sub>-4BB**. Therefore, these **4XY** crystals should be also regarded as “polytypic”, except **4CC-o**. Details of crystal structures and solid solutions of these compounds were discussed.

**Keywords** : Polytype; Halogen Bond; Solid Solution; Salicylideneaniline; Crystal Structure

4,4'位を Cl もしくは Br で置換したサリチリデンアニリン誘導体 **4XY** (Fig.1) を合成した。**4CC** からは 2 種の多形が得られ、黄色の多形 **4CC-y** はオレンジ色の多形 **4CC-o** と接触した状態で加熱すると **4CC-o** への固相-固相転移を示す<sup>1)</sup>。一方、**4BB** からは 3 種のポリタイプ結晶が得られた。結晶中では同一の層状構造がみられ、構造の差は層状構造の間に形成されるハロゲン結合の差として現れる (Fig.2)。単斜晶の **m-4BB** では type I のハロゲン結合だけが、直方晶の **o<sub>1</sub>-4BB** では type II のハロゲン結合だけが見られたのに対し、**o<sub>2</sub>-4BB** においてはサリチリデン側で type I、アニリン側で type II のハロゲン結合が形成されていた。**4CC-y** と **4BC** の結晶は **m-4BB** と同形で、**4CB** の構造は **o<sub>2</sub>-4BB** とほぼ等しいことから、**4CC-o** を除いて **4XX** の結晶はポリタイプとみなすことができる。**4XY** の作るポリタイプ結晶の詳細な構造および、**4XY** の混合により得られる固溶体について報告を行う。



1) Z. Zhang *et al.*, *CrystEngComm* **2020**, *22*, 4903–4913.