

γ -ハロゲン化 β -ジケトネート BF_2 錯体の固体物性に関する研究

(名工大院工) ○川井 浩暉・小島 杏介・小野 克彦

Solid-State Properties of γ -Halogenated β -Diketonate BF_2 Complexes

(Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology) ○Hiroki Kawai, Kojima Kyosuke, Katsuhiko Ono

We have investigated the halogenation reaction at the terminal methyl group activated by a β -diketonate complex. The physical properties of the products showed that the solid-state color of the naphthalene derivatives changed from red to yellow upon mechanical stimulation. X-ray crystallography showed that this color change was due to the interaction between the halogen atom and the naphthalene ring. In some cases, the change was from crystalline to amorphous, and in others, it was a phase transition between crystals. **Keywords** : *Mechanochromism, Halogenation Reaction, Halogen Bond, Phase Transition, Molecular Aggregate*

当研究室では、 β -ジケトネート錯体の末端メチル基に選択的にハロゲンを導入する反応を開発した。その中で、ナフタレン誘導体の2種類のハロゲン化合物が機械的刺激により固体色を変化させる現象を発見した。このような機械的刺激による色変化では、結晶中の分子間相互作用が変化すると考えられるが、そのメカニズムは依然として不明であり、非常に興味深い。

色変化を示すナフタレン誘導体 **1** と **2** の構造と機械的刺激による色変化を Figure 1a に示す。両化合物とも赤色から黄色への変化を示したが、化合物 **1** では僅かに赤みを帯びた色が維持された。このような色変化はこれら2種の化合物に特有であり、他のナフタレン誘導体では観測されていない。化合物 **2** の単結晶 X 線構造解析により、ヨウ素基とナフタレン環の間に $\text{I} \cdots \pi$ 相互作用が観測され、これが固体色に影響を与えていると考えられる (Figure 1b)。さらに、化合物 **2** では赤色固体と黄色固体の間でメカノクロミズムが観測され、XRD 測定により、これは結晶とアモルファスの相転移に起因することが明らかになった。一方、化合物 **1** では結晶間の相転移が生じ、可逆性は見られなかった。これらの詳細について発表する。

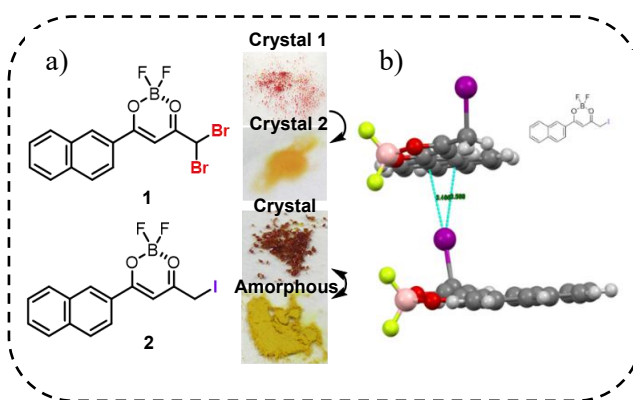


Figure 1. a) Solid color changes of **1** and **2**,
b) $\text{I} \cdots \pi$ interactions in the crystal of **2**.