

水素結合を利用した芳香族分子の
結晶配列制御および発光制御

2014年 1月

千葉大学大学院工学研究科
共生応用化学専攻共生応用化学コース

久松 秀悟

(千葉大学審査学位論文)
水素結合を利用した芳香族分子の
結晶配列制御および発光制御

2014年 1月

千葉大学大学院工学研究科
共生応用化学専攻共生応用化学コース

久松 秀悟

目次

1	序論	P. 1-2
2	コ字型分子を利用した結晶構造制御	P. 3-62
2 - 1	緒言	P. 3
2 - 2	分子設計	P. 10
2 - 3	合成	P. 12
2 - 4	結果と考察	P. 13
2 - 5	結論	P. 35
2 - 6	実験項	P. 36
2 - 7	参考文献	P. 61
3	ペア型分子配列による固体発光制御	P. 63-123
3 - 1	緒言	P. 63
3 - 2	分子設計	P. 64
3 - 3	合成	P. 68
3 - 4	結果と考察	P. 69
3 - 5	結論	P. 103
3 - 6	実験項	P. 104
3 - 7	参考文献	P. 121
4	総括	P. 124
5	既公表論文	P. 127
6	謝辞	P. 128

1 序論

水素結合や π - π 相互作用等の分子間相互作用を巧みに使い有機結晶をデザインする結晶工学が近年注目を浴びている。結晶工学は分子レベルでの配列制御の手法を提供する。従って、新規かつ多様な分子配列制御の手法の開発は結晶工学のさらなる応用、可能性を広める。結晶工学は、分子配列の制御が鍵となる有機固体材料開発に必要な基礎的知見を与え、この分野にも大いに貢献できるものと期待できる。また、結晶工学の活用は機能性発現のために必要な、カラムやらせん構造、層構造などの構造体の形成のための設計指針に大いに役立つ。

本研究では、水素結合を主たる分子間相互作用として利用し、芳香族分子の結晶配列制御の新規手法の開発を行った。また、これに関連して、配列様式に依存した芳香族分子の発光制御を第2のテーマとして実験および考察を行った。芳香族分子の積層化制御は、発光性や導電性有機固体材料開発の観点から重要であり盛んに研究が行われている。本研究では第2章で芳香族分子の積層化の手法として、フォルダマーとして知られている「分子の折りたたみ構造」に注目し、折りたたみによる芳香環の配列制御、積層化を検討した。芳香環の配列化により、芳香環同士の相互作用による発光性の向上や光学活性（円二色性・円偏光蛍光）の発現を期待し、新たな光学材料への応用を目指した。芳香環を互いに向き合わせ折りたたみ構造を構築するためには、芳香環部位を連結するリンカー部位の選択が重要である。この点を考慮して、芳香環部位が向き合った立体配座を持つコの字型の分子を考案した。これまでに報告されている芳香環を向かい合った配置に配列させるリンカーとしては、アミド基やウレア基、スルホンアミド基、グアニジン基、イミド基が挙げられる。本研究では、これらリンカーのうち、ウレア基を採用して、芳香環（フェニル基）をつないだコ字型に折りたたまれた構造を構築し、フェニル基両末端の *p*-位に水素結合部位として、カルボキシ基を導入したウレージカルボン酸を設計した。これを基本構成単位として用い、ジピリジル誘導体等との共結晶化を通して、芳香族分子の配列制御を行い、結晶構造を精査した。ジピリジル誘導体等との共結晶化は、取り込むジピリジル誘導体等に依存して、様々な結晶構造を構築した。水素結合方向が直線状でかつ反対方向を向いたジピリジル誘導体を用いた場合、三重らせん構造やジグザグ型構造の結晶配列が構築された。また水素結合方向が交差した方向を向いているジピリジル誘導体等を用いて、チャンネル構造やひし形構造を構築した。共結晶化により、多様な結晶配列が構築できたのは、コ字型分子の柔軟性によるものである。さらに、コ字型分子の両末端フェニル基のカルボキシ基の位置を *p*-位から、*m*-位に換える事で、コ字型分子の立体配座の共結晶生成への影響を検討した。*m*-置換体では合計10種類の立体異性体が考えられる。この *m*-置換体の立体配座の多様性に応じて共結晶を作製することに成功した。

第3章では発光制御の観点から、水素結合部位を備えた発光性分子に嵩高い置換基を導入する事で、結晶中で発光部位が向き合ったペア型に分子を配列させる事を目指した。一般に

蛍光性芳香族化合物は固体では自己消光により失活し、発光しなかったり発光効率が悪くなったりする傾向にある。芳香族分子のペアを隔離し、消光を抑制する配列を検討した。設計した蛍光部位としてアントラセン環を有する水素結合性化合物は、立体配座と水素結合の組み合わせから、4種類の水素結合様式を持つ。そのうちの3つでアントラセン環同士が向き合った配置のペア型構造が構築された。これによりアントラセン環同士のペアは他のペアから隔離され、本来固体状態では発現しないダイマー発光を効率よく発現させる事に成功した。また同一化合物から、水素結合様式が異なる2種類の多形結晶が得られ、2色の異なる発光を示した。この2つ結晶の一方は熱力学的に準安定な構造であり、加熱する事により相転移を起こし、相転移に伴い発光色も変化する現象が観測された。またアモルファス状態や凝集状態でもペアを形成している事が示唆された。さらにポリマーと混合し、フィルム化する事で配合比に応じて、発光色の調節が可能であり、異なる発光を示すポリマーフィルムの作製に成功した。極大発光波長とアントラセン環同士の重なり度合、発光寿命、発光種の割合の間には、それぞれ相関がある事が分かった。特にアントラセン環同士の重なり度合とダイマー発光の間には、特徴的な関係があり、重なり度合が一定の値以上になった時にダイマー発光となる閾値がある事が判明した。

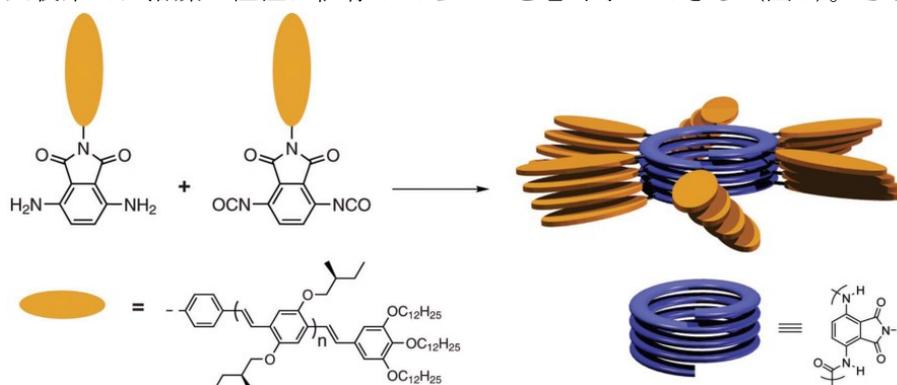
2 コの字型分子を利用した結晶構造制御

2 - 1 緒言

近年、たんぱく質や DNA 等の天然物に見られる折りたたみ構造を有するフォルダマー分子の研究が盛んに行われている¹。これらの分子は水素結合や π - π 相互作用、金属分子との配位結合等を利用した自己集合により構築される。こうした構造体は集合状態で特異な性質や機能を発現するため、生体分子の模倣としてのみならず、新規機能性材料としての応用も期待される。特に折りたたみにより積層構造を採りやすいので、ゲストが包接可能なカラム状分子コンテナや反応場、芳香環の集積化による導電性の発現や光学活性の付与によるキラル発光が考えられる。これらのフォルダマーの構成単位に芳香環を用いたものは芳香族フォルダマーと呼ばれ、古くから盛んに研究されている。芳香族フォルダマーは、その形状よりヘリカル型フォルダマーとジグザグ型フォルダマーの二種類に大別される。ヘリカル型フォルダマーは分子がらせん状に巻いた構造により、ジグザグ型は折れ曲り構造により、コンパクトな分子形状をとるようになる。

ヘリカル型フォルダマーの代表例としては、リンカーにウレア基² (図 1) やアミド基³ (図 2) を用いたものや芳香環を三重結合⁴ (図 3) でつないだものが挙げられる。ウレア・アミド系はアミド基やウレア基の水素結合を利用する事で、超分子的にらせんを巻く事ができる。図 1 に示すウレア基を用いた例では、形成されるらせんの外側の部位にキラリティーを導入する事で、らせんの巻き方向の制御を試み、溶媒に応じて、キラルならせん構造に自己集合する事を報告している。またアミド基を用いた例では、らせんが温度に応じて、高温では一重らせんを、低温では二重らせんを形成する事を見出している (図 2)。こうした試みは、らせん中心の空間を利用したゲスト分子の包接、ひいてはイオンチャンネルへの応用や、らせんの周辺環境の機能化による有機光電池などの分子エレクトロニクスへの応用が考えられる。

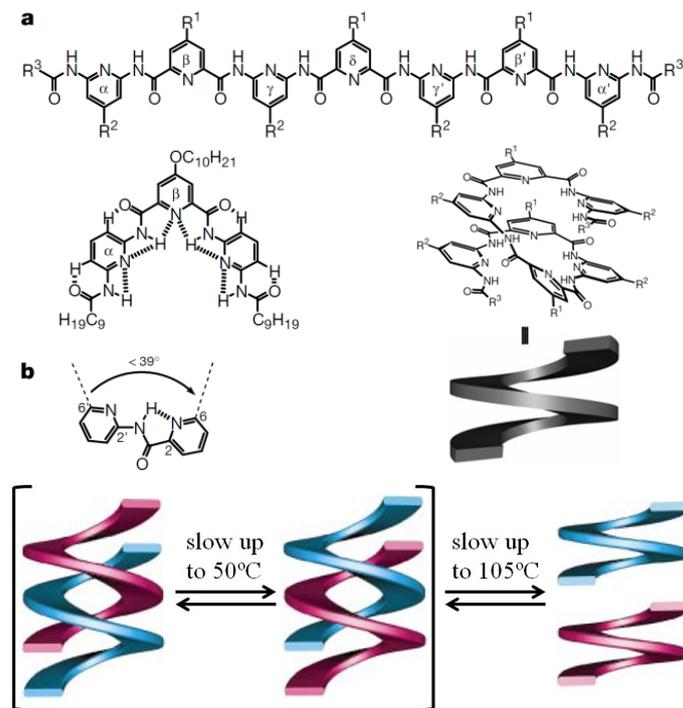
一方、共役系では溶媒の極性に依存してらせんを巻く事ができる (図 3)。さらにこうし



Meijer, E. W. and co-workers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16113.

(Adapted with permission from ref 2. Copyright 2006 American Chemical Society.)

図 1. ウレア系ヘリカル型フォルダマーの例.



Berl, V. and co-workers, *Nature* **2000**, 407, 720.

(Adapted with permission from ref 3. Copyright 2000 Nature Publishing Group.)

図 2. アミド系ヘリカル型フォルダマーの例.

たヘリカル型フォルダマーは中心部に軸となる分子を入れることによっても、軸分子との相互作用により、らせんを巻く事が知られており、らせんの外側に機能性部位を導入することにより、機能性を付与できると期待される。例えば、機能化する事でらせん表面に高い分子認識能を持たせ、多様な金属や特定の分子、反応種などを選択的に吸着できる可能性がある。

こうしたヘリカル型フォルダマーに対してジグザグ型フォルダマーは芳香環のカラム構造が形成しやすく、芳香環部位にアントラセンやナフタレン、ベンゼン環を用いたものが報告されている。ジグザグ型の構造をとらせるための芳香環部位を連結するリンカー部位としてはイミドやウレア、グアニジン基が適切である⁵ (図4)。本研究では、こうしたジグザグ型芳香族フォルダマーに注目した。この系の芳香族フォルダマーの特長としては、折りたたまれた芳香環が上下に積み重なる事で、ジグザグ構造を採りかつ、らせん状になる事である。こうした特徴から、芳香族フォルダマーは芳香環の積層化による新たな機能性材料への応用が期待される。例えば、先に述べた通り、芳香環の積層化により、導電性の発現や光学活性の付与によるキラル発光などが挙げられる。実際、フォルダマーの構造を利用した導電性分子ワイヤーの研究⁶や発光特性を付加した機能性有機材料⁷の研究も行われている。フォルダマーの材料としての利用には、ポリマー化が不可欠である。しかしなが

ら、芳香族フォルダマーのポリマー化には次に示す欠点がある。

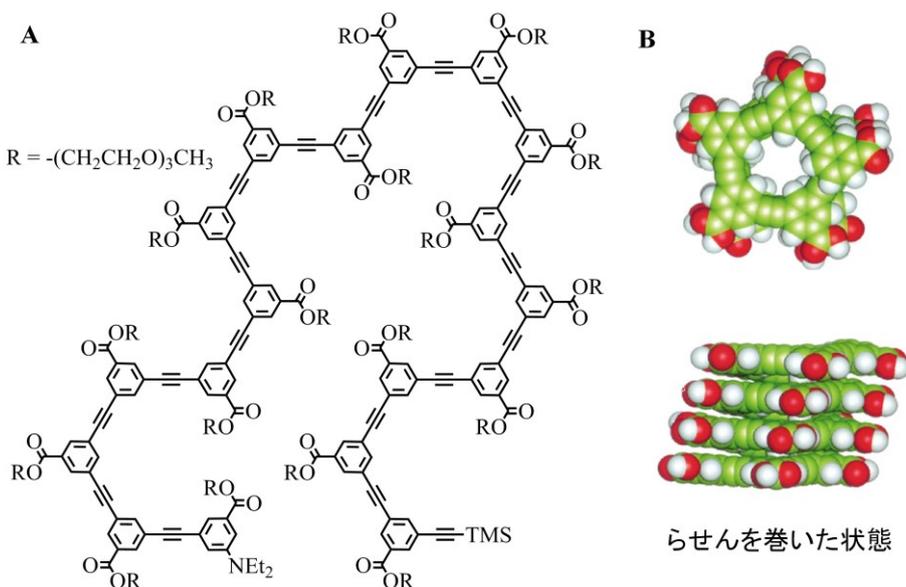
(1) 多段階の合成反応が必要

(2) フォルダマー分子の高高さのため重合反応が進行しにくく、高分子化が困難

そこで本研究では、フォルダマーを構成するために最も重要な部位である折れ曲り部分をユニット分子として超分子的に自己集合させ、疑似的にジグザグ構造やラセン構造などの構造体を構築する事を考案した(図5)。用いるユニット分子として、芳香環同士が互いに向かい合い、分子自体がねじれたコの字型の分子形状を採り得る分子としてウレア誘導体を採用した。コの字の両末端に水素結合部位を導入することによる、多様な結晶構造構築の研究を行った。

水素結合を利用した結晶構造制御は、これまでに数多く報告されている。水素結合は、水素結合ドナーとアクセプターの組み合わせにより、多彩な様式をとることができる(図6)。例えば、図6aに示すカルボキシ基同士の2量体⁸や図6bに示すカルボキシ基とヒドロキシ基の組み合わせが挙げられる。また、図6c, dで示したカルボキシ基とアミノ基またはピリジル基間の酸・塩基の相互作用も関与した組み合わせ⁹も典型例のひとつである。さらに図6e, fに示すアミド(ペプチド)基やウレア基同士の連続的な水素結合によるネットワーク形成も報告されている。

こうした水素結合の利用は、様々な構造体の構築や分子の配向制御に応用されている。例えば、図7に示す、水素結合と金属錯体の利用による、チャンネル構造を持つ結晶が報告されている¹⁰。この結晶は、自己集合により結晶化する際、そのチャンネル内に適合する大きさの芳香族化合物を包接することができる。こうした金属錯体を用いた結晶構造は金



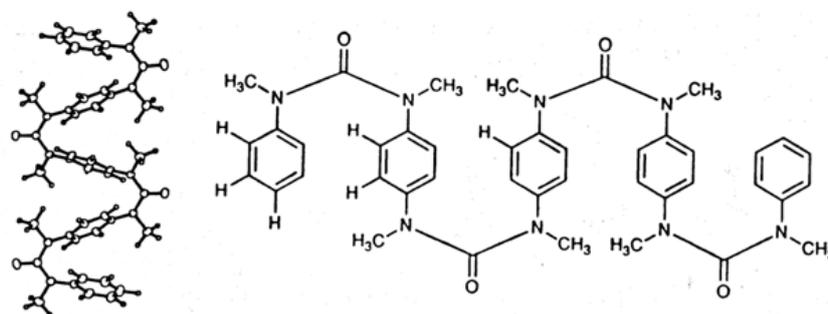
James C. N. and co-workers, *Science* **1997**, 277, 1793.

(Adapted with permission from ref 4. Copyright 1997 AAAS.)

図3. 共役系ヘリカル型フォルダマーの例。

属有機構造体 (Metal-Organic-Frameworks, MOFs) と呼ばれ、強固な構造体を構築する事ができるため、分子コンテナや反応場への応用が期待され、近年盛んに研究されている。

ウレア分子は水素結合ネットワークを構築する事より連続構造体の構築に適している。図 8 に環状ウレアによるチューブ状構造の構築例を示す¹¹。ウレアの強い水素結合により、環状分子の上下方向に水素結合による相互作用が働き、自己集合することでチューブ状の分子コンテナを構築した例である。この分子コンテナはホスト分子として働き、ゲスト分子を取り込むことができる。コンテナ内に取り込まれたゲスト分子の選択的な反応が可能である。またこの結晶から、環化生成物の抽出が可能であり、抽出後の分子コンテナの結



Yamaguchi, K. and co-workers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5474.

(Adapted with permission from ref 5. Copyright 1991 American Chemical Society.)

図 4. ウレア系ジグザグ型フォルダマーの例.

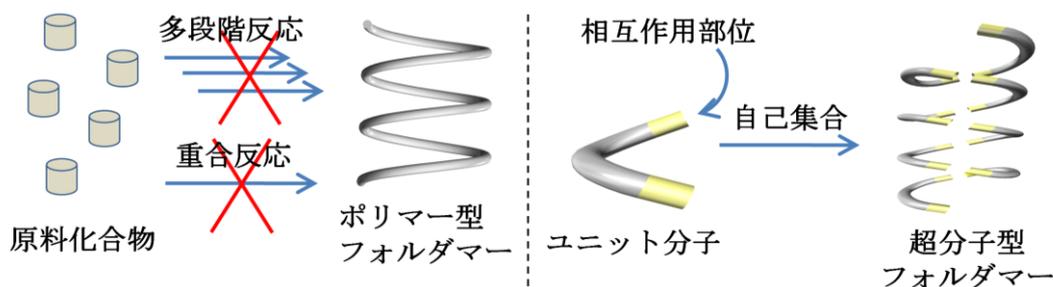


図 5. コの字型分子の自己集合による超分子フォルダマーの創製.

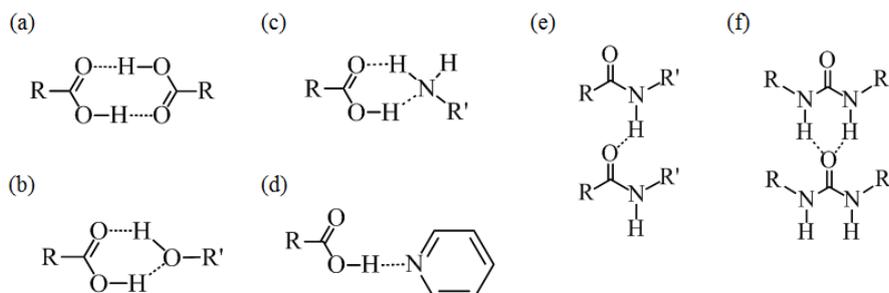
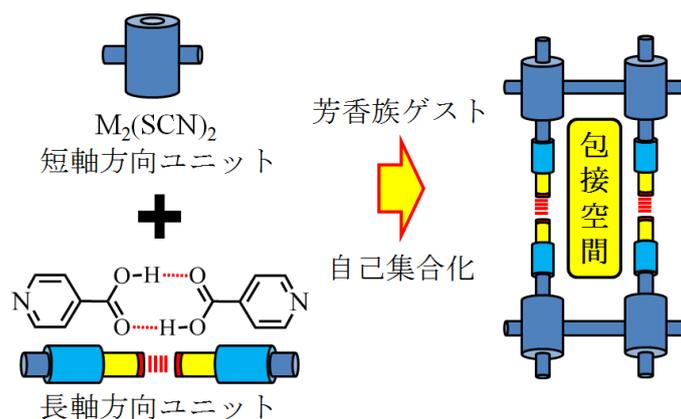


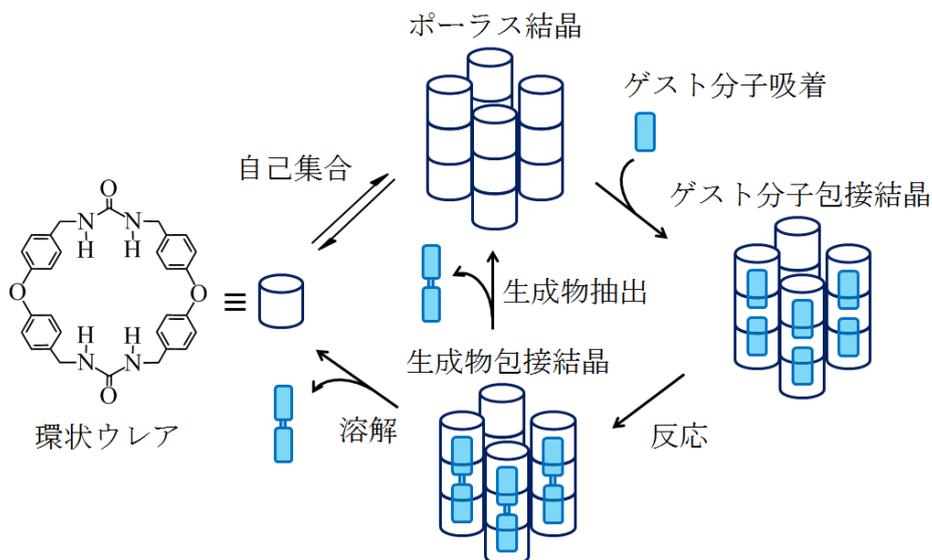
図 6. 典型的な水素結合ドナー・アクセプターの組み合わせ.



Sekiya, R. and co-workers, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16587.

(Adapted with permission from ref 10. Copyright 2004 American Chemical Society.)

図 7. 水素結合の利用例 1 : チャンネル構造の構築.



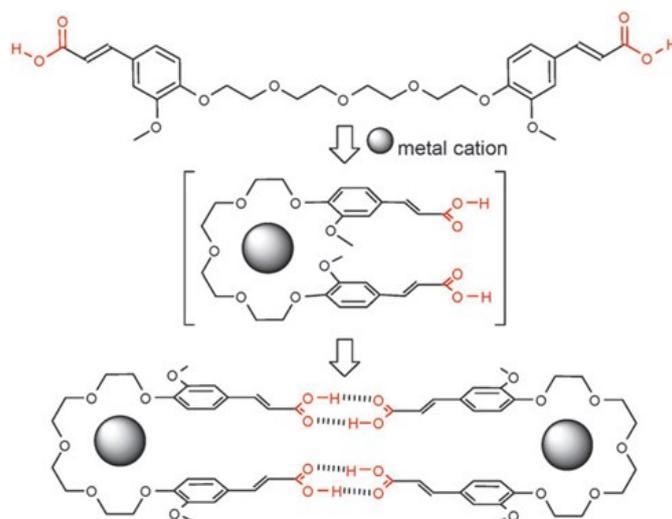
Shimizu, L. S. and co-workers, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 612.

(Adapted with permission from ref 11. Copyright 2008 American Chemical Society.)

図 8. 水素結合の利用例 2 : 分子コンテナ内での反応.

晶は再利用できる事が報告されている。

集合体の形成は図 7 で示すように水素結合だけでなく、他の分子間相互作用と組み合わせることで、より集合体形成がしやすくなる。図 9 に金属イオンとの錯体形成と上下間のメトキシ基とフェニル基との間で働く、CH- π 相互作用、両末端の 2 つのカルボキシ基による分子間水素結合の 3 つの異なる分子相互作用を利用した例を示す¹²。まず、リンカーのテトラエチレングリコキシ基が金属イオンを取り込み錯体化し、これによりリンカー部位が屈曲し、分子が折りたたまれる。この時、向かい合ったメトキシ基とフェニル基とで、CH- π 相互作用により、この折りたたみ状態が安定化される。さらに、同じ方向に向いた両末端



Y. Miyake and co-workers, *Chem. Commun.*, **2002**, 132.

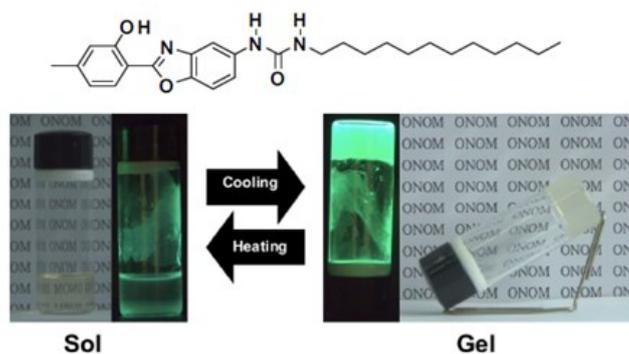
(Adapted with permission from ref 12. Copyright 2002 The Royal Society of Chemistry.)

図 9. 水素結合の利用例 3 : 水素結合を含む複数の分子間相互作用の利用による包接体の安定化.

の 2 つのカルボキシ基が分子間で水素結合する事で、2 量体を形成する。これにより、さらに折りたたみ状態が固定される。このようにして、金属イオンが包接された結晶形成を報告している。

また、多点での水素結合を利用して、分子間でのより強い相互作用を導入することで、ゲル化の促進もはかれる¹³ (図 10)。この分子は四塩化炭素溶液中、室温下では、分子間の水素結合により、ファイバーを形成し、それらが絡み合う事でゲル化している。このゲルは、加熱することで水素結合が切断され、四塩化炭素に可溶となり、溶液状態へと変化する。この変化は可逆的であり、冷却により、ゲル化する。こうした結果は、水素結合が、分子レベルでの分子配列の制御だけでなく、マクロでの形状、性質にも影響を与える事を示している。

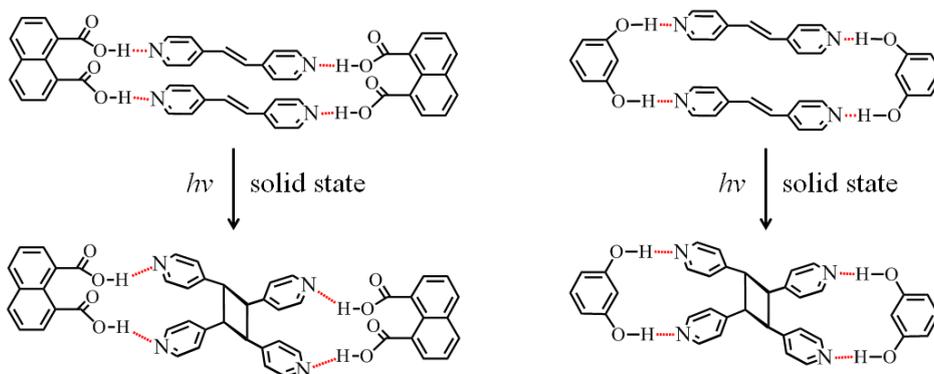
本研究で考案した両末端に水素結合部位を導入したコの字型分子の類似化合物として、図 11 に示す分子が報告されている¹⁴。ナフタレンの 1,8 位やベンゼンの 1,3 位の 2 つの水素結合部位により、4,4'-ビニレンジピリジンを挟み込むことで結晶状態での分子配列を制御し、立体選択的分子間 [2+2] 光環化反応へ応用している。2 つの水素結合部位は、同一平面内にあるため、水素結合方向は芳香環の面に対して平行であり、2 つの水素結合部位は同一方向へ向くように固定されている。こうした平面性のコの字型分子は水素結合アクセプターと 2 : 2 で環状 2 量体を構築しやすく、連続的な水素結合ネットワークを構築するには、不向きであると考えられる。従って、フォルダマーの様な連続構造を超分子的に構築するためには、2 つの水素結合の方向がねじれて異なる方向に向くための工夫が必要である。以上を考慮して分子設計を行なう。



Kim, T. H. and co-worker, *Tetrahedron*, **2010**, 66, 1667.

(Adapted with permission from ref 13. Copyright 2010 Elsevier.)

図 10. 水素結合の利用例 4 : ゲル化の促進.



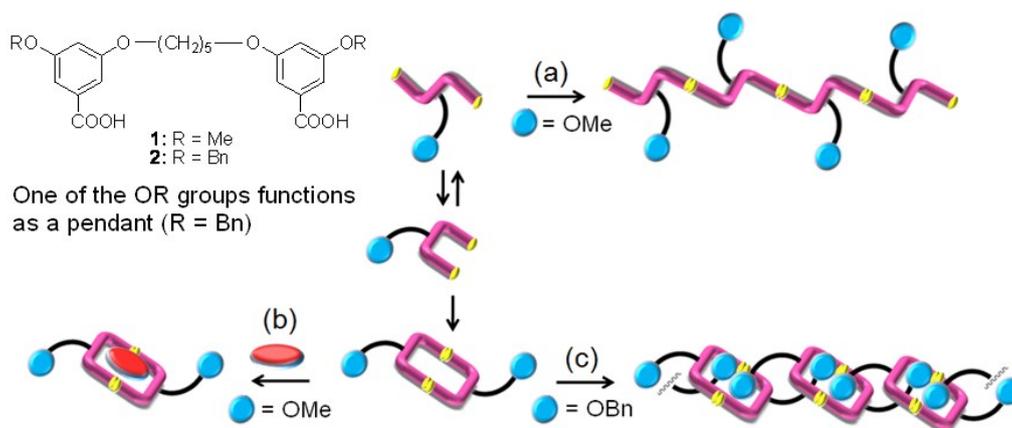
Mac Gillivray, L. R., *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3311.

(Adapted with permission from ref 14. Copyright 2008 Elsevier.)

図 11. 水素結合の利用例 5 : 挟み込みを利用した配列制御による立体選択的光環化反応.

2 - 2 分子設計

これまでに柔軟なアルキル鎖をリンカーとして用いたコの字型の分子が研究されている¹⁵。この場合、末端のカルボキシ基同士の水素結合を用いる事でネットワーク構造が構築されている (図 12)。この分子を用いた系では、①ジグザグ型水素結合ネットワークや、②ゲスト分子を取り込むことによる環状二量化、③ペンダントの取り込みによる連続的環状化が報告されているが、柔軟な分子であるが故に分子のコの字型形状を維持できず、①に示すジグザグ型ネットワークの形成や、②や③の様に二分子間で二量化した構造を形成している。前述した事を考慮して、コの字型構造がある程度柔軟性を持ち、コの字型構造を維持しつつも、分子内にねじれを持つ、コの字型分子を採用した。前述した 1,8-位に水素結合部位を持つナフタレン誘導体や 1,3-フェニル誘導体とは異なり、分子内のねじれにより、コの字の両末端にある 2つの水素結合部位は異なる方向に水素結合することができ、またコの字を維持しつつも柔軟に動けるため、多様なコンフォメーションを採る事ができる。この様なコの字型分子をリンカーにより芳香環である平面部位同士を連結し、2つの芳香環が互いに向き合うコンフォメーションを採るように設計する。具体的にはリンカーに *N*-アルキル化したウレア基を用いて、コの字型分子の先に水素結合部位としてカルボキシル基を導入したウレージカルボン酸を設計した (図 13)。リンカーとしてウレアを採用した芳香族ウレア分子は次の特徴を持っている (図 14)。(1) *N*-アルキル化されていないウレアは、



Kohmoto, S. and co-workers, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 12, 5017.

(Adapted with permission from ref 15. Copyright 2009 American Chemical Society.)

図 12. フレキシブルなコの字型分子によるネットワーク構造構築の例.

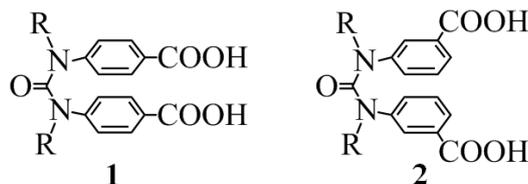
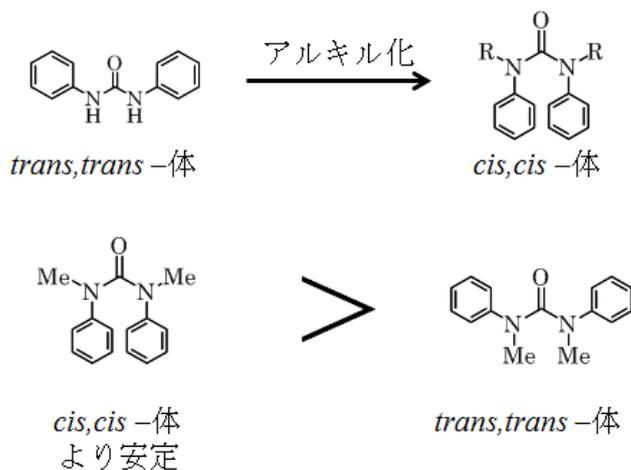


図 13. ウレージカルボン酸 1, 2 (コの字型基本単位).

trans,trans-体であり、コの字型構造を採らず、2つの置換基は向き合わない。(2) *N*-アルキル体では、ウレア基の窒素原子結合した置換基同士の立体反発により芳香環同士が互いに向かい合った *cis,cis*-体が安定に存在する¹⁶。

今回設計したコの字型分子について、3つの配座に関して分子軌道 (DFT) 計算をし、比較を行った結果、コの字型の配座が最も安定である計算結果を得た (図 15)。これは Clayden らの計算結果とも一致する。従って、このコの字型分子を用いれば、分子内でねじれた構造になっているため、二分子間での二量化が起こりにくく、連続的な構造体が得られると期待した。そこでカルボキシ基と水素結合する事がよく知られているピリジル基やアミノ基を有するジピリジル誘導体、多重水素結合が可能な 2-アミノピリミジンやメラミンとの共結晶を作製し、その結晶構造を考察した。



J. Clayden and co-workers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 15056.

(Adapted with permission from ref 16. Copyright 2010 The Royal Society of Chemistry.)

図 14. *N*-アルキル化によるウレア分子の立体配座の安定性.

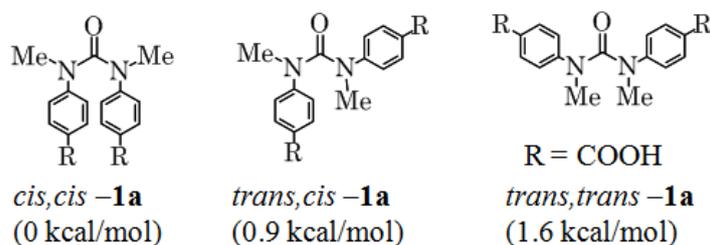
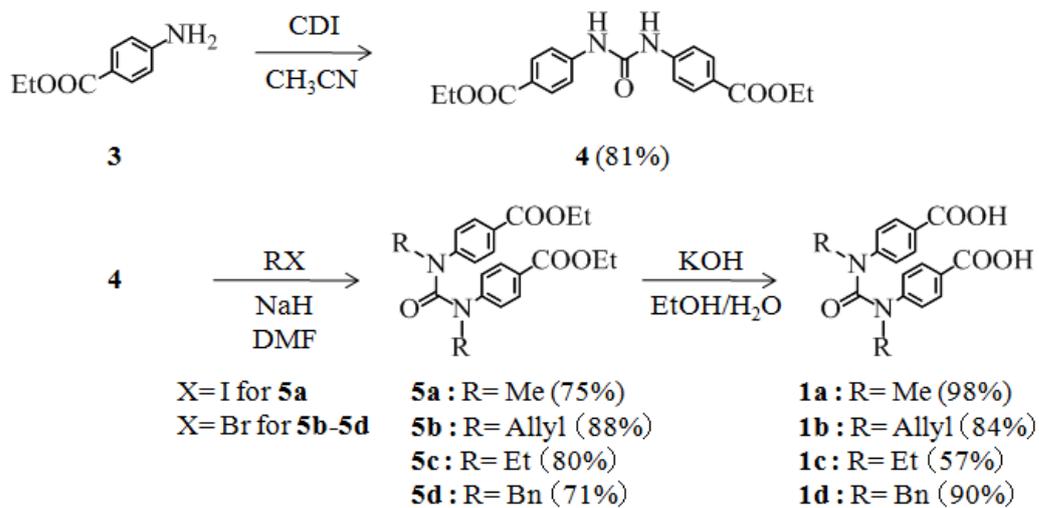


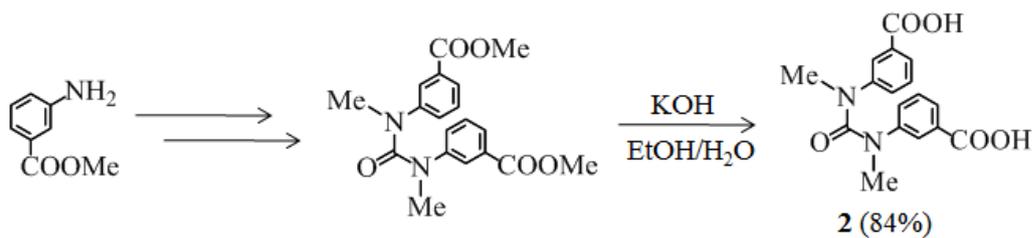
図 15. コの字型ウレアジカルボン酸 **1a** の配座安定性 (DFT (B3LYP/6-31(G)d) 計算結果).

2 - 3 合成

コの字型ウレアジカルボン酸 **1, 2** は Scheme 1, 2 にしたがって合成した。



Scheme 1. コの字型ウレアジカルボン酸の合成経路 1.



Scheme 2. コの字型ウレアジカルボン酸の合成経路 2.

2 - 4 結果と考察¹⁷

2 - 4 - 1 単一成分及び共結晶の結晶構造とその水素結合様式のまとめ (1a-d, 2)

コの字型分子 **1a-d** の単一成分の単結晶は全て、メタノールに溶解させ、水による蒸気拡散法によって得た。得られた結晶構造には次に示すような3種類のカルボキシ基の水素結合様式が見られた。

- (1) 1つのカルボキシ基に2つのカルボキシ基が水素結合することにより、連続構造ネットワークとなるカテマー型水素結合ネットワークが2つ組み合わせられた形のダブルジッパー型構造。
- (2) 1つのカルボキシ基に1つのカルボキシ基だけが水素結合したダイマー型のジグザグ型構造
- (3) 片方のカルボキシ基がウレアのカルボニル基と水素結合し、もう片方はカルボキシ基とダイマー型に水素結合したラダー型構造。

またこの分子とジピリジル誘導体や多重水素結合性の2-アミノピリミジンやメラミンとの共結晶の結晶構造には5種類の結晶配列、らせん構造、ジグザグ型構造、8の字型構造、ひし形構造、格子型チャンネル構造が見られた。

コの字型分子 **2** の単一成分の結晶もメタノールに溶解させ、水による蒸気拡散法によって得た。得られた **2** の結晶構造では、カルボキシ基同士での水素結合は見られず、カルボキシ基とウレア基のカルボニルの酸素原子との水素結合が見られた。また **1a-d** の場合と同様にジピリジル誘導体との共結晶を作製した。得られた共結晶の構造では、らせん構造、ジグザグ型構造、層構造、チャンネル構造が観測された。

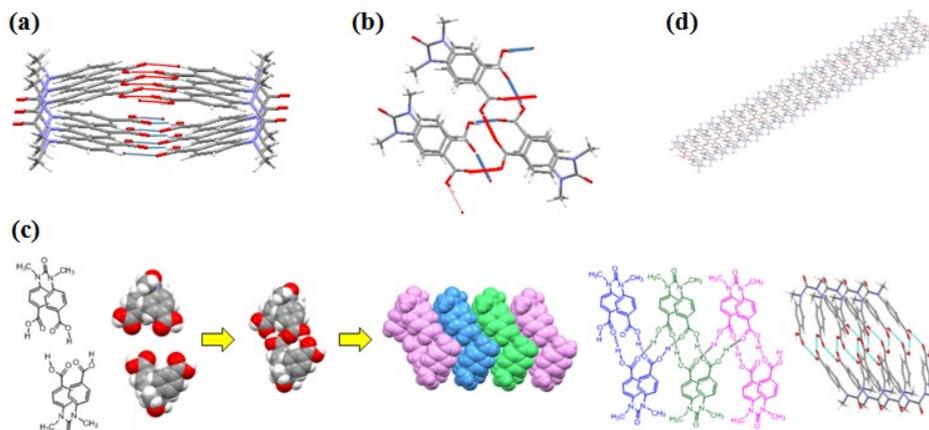
化合物 **2** は **1** と異なり、カルボキシ基が *p*-位ではなく、*m*-位に位置している。このため、2つのカルボキシ基の向く方向やカルボキシ基自体の配座(カルボニル酸素とOH基がどちら側を向くか)により、全部で10個の配座異性体が考えられる。単一成分および共結晶中での **2** が、どのような配座を採っているかも併せて考察していく。

2 - 4 - 2 *N,N'*-ジメチルジカルボキシウレア **1a** の結晶構造

まず **1a-d** の単一成分の結晶構造について述べる。ウレア基の窒素原子上の置換基をメチル基に換えた **1a** の単結晶 X 線構造を下図に示す (図 16)。

コの字型分子 **1a** は図 16a, b のように2つのカルボキシ基間の水素結合は直線状に連なったカテマー型のネットワークとなり、上側のカルボキシ基および下側のカルボキシ基それぞれにおいて形成され、ダブルジッパー構造と呼べる分子配列を採っていた。さらにこのダブルジッパー構造は、図 16c のようにコの字型分子がパッキングしていく事によって、図 16d の棒状に伸びた結晶構造となった。カテマー型に水素結合したカルボキシ基の水素結合間距離 (C=O \cdots H-O) は 2.64 Å であった。平均的な O \cdots H-O 間の結合距離は 2.70 Å である。

従って、**1a** は強い水素結合を形成しており、それ故に強固な結晶構造となっている。

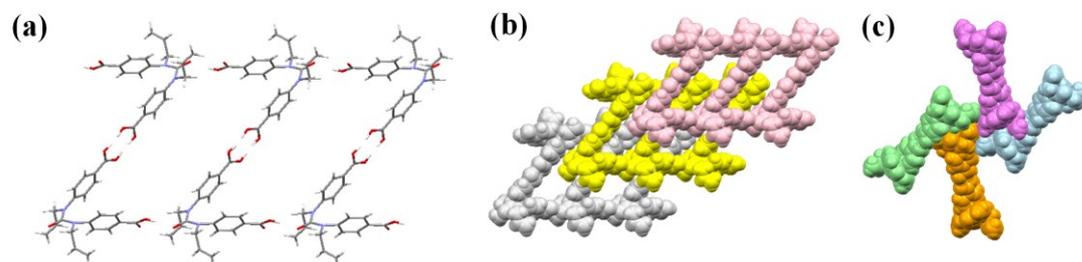


(Adapted with permission from ref 17a. Copyright 2011 American Chemical Society.)

図 16. コの字型分子 **1a** の単結晶 X 線構造, 水素結合ネットワーク, (a) 正面図, (b) 上面図, (c) 結晶のパッキング図, (d) 棒状構造, $C=O \cdots H-O$ 2.64 Å (O-O 原子間距離).

2 - 4 - 3 アルキル置換基の嵩高さによる結晶配列への影響

化合物 **1a** と比較して、アルキル置換基の嵩高さによる結晶配列への影響について調査を行った。下図にアルキル置換基をアリル基に換えたコ字型分子 **1b** の結晶構造を示す (図 17)。化合物 **1b** の結晶構造は図 17a のようにひとつのカルボキシ基がウレア基のカルボニル基と水素結合し、残りのカルボキシ基は他のカルボキシ基と水素結合をして、2 量体を形成し、ラダー型構造を採っている。これらのラダー型構造は *ac* 面上に形成されている (図 17b)。しかし *c*-軸方向から見ると風車状にパッキングしている (図 17c)。ダイマー型に水素結合したカルボキシ基同士の水素結合間距離 ($C=O \cdots H-O$) は 2.63 Å であり、ウレア基のカルボニル基とカルボキシ基との水素結合間距離 ($C=O \cdots H-O$) は 2.64 Å であった。これは *N*-メチル体 **1a** と同等の強い水素結合といえる。しかし置換基がメチル基よりも嵩高いため結晶のパッキング様式が変化して、**1a** で見られた、棒状構造とはならず、はしご状構造

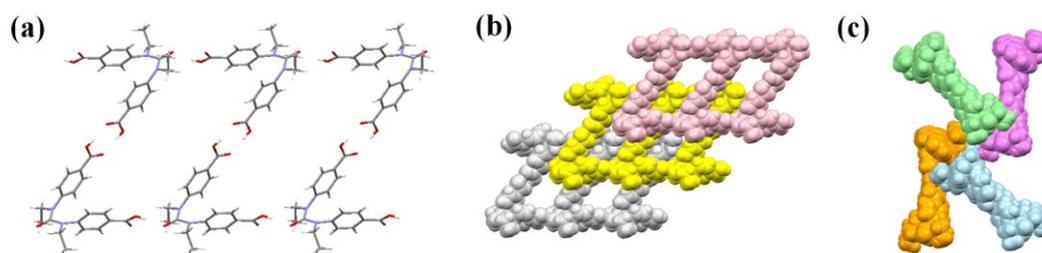


(Adapted with permission from ref 17b. Copyright 2011 American Chemical Society.)

図 17. コの字型分子 **1b** から構築されるはしご状構造, (a) はしご状構造 (b) *b*-軸方向から見たパッキング図, (c) *c*-軸方向から見たパッキング図, $C=O \cdots H-O$ 2.63 Å (O-O 原子間距離), $O-H \cdots O=C$ (ウレア) 2.62 Å (O-O 原子間距離).

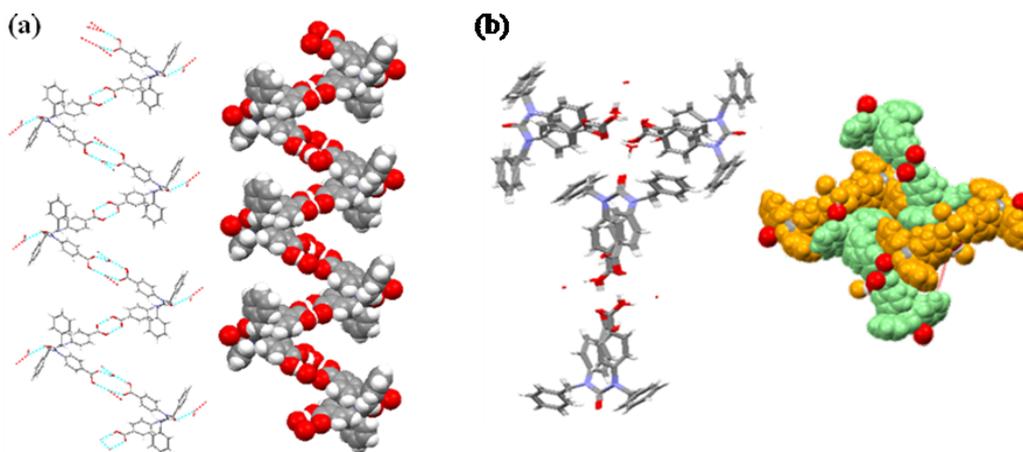
となったと考えられる。*N*-エチル体 **1c** の場合でも、**1b** と同様の結晶構造 (図 18) が得られ、水素結合間距離もダイマー型に水素結合したカルボキシ基の同士の水素結合間距離 ($C=O\cdots H-O$) は 2.64 Å、ウレア基のカルボニル基とカルボキシ基との水素結合間距離 ($C=O\cdots H-O$) は 2.62 Å とほぼ同じ値であった。こうした結果から、アルキル基を嵩高くする事で、棒状とは異なるラダー型の結晶配列となる事が分かった。

さらにより嵩高いベンジル基に置換した **1d** の結晶構造を下図に示す (図 19)。図 19a に見られるようにカルボキシ基は水素結合によりダイマーを形成し、ジグザグ型のネットワーク構造を形成していた。さらにこれらの水素結合ネットワークが互いに直交し、T字型にパッキングしている (図 19b)。カルボキシ基の水素結合様式はダイマー型であるが、片方のカルボキシ基は分子間で、2分子の水分子を2つのカルボキシ基で挟み込み、これらの水分子と水素結合を形成しており、残りのもう一方のカルボキシ基はカルボキシ基同士で



(Adapted with permission from ref 17b. Copyright 2011 American Chemical Society.)

図 18. コの字型分子 **1c** から構築されるはしご状構造, (a) はしご状構造, (b) *b*-軸方向から見たパッキング図, (c) *c*-軸方向から見たパッキング図, $C=O\cdots H-O$ 2.64 Å (O-O 原子間距離), $O-H\cdots O=C$ (ウレア) 2.62 Å (O-O 原子間距離).



(Adapted with permission from ref 17b. Copyright 2011 American Chemical Society.)

図 19. コの字型分子 **1d** から構築されるジグザグ型構造, (a) ジグザグ型配列, (b) カラム同士の T 字型パッキング, $C=O\cdots H-OH$ 2.71 Å (O-O 原子間距離), $HO-H\cdots O=C$ (ウレア) 2.74 Å (O-O 原子間距離), $O-H\cdots OH_2$ 2.57 Å (O-O 原子間距離), $C=O\cdots H-O$ 2.59 Å (O-O 原子間距離).

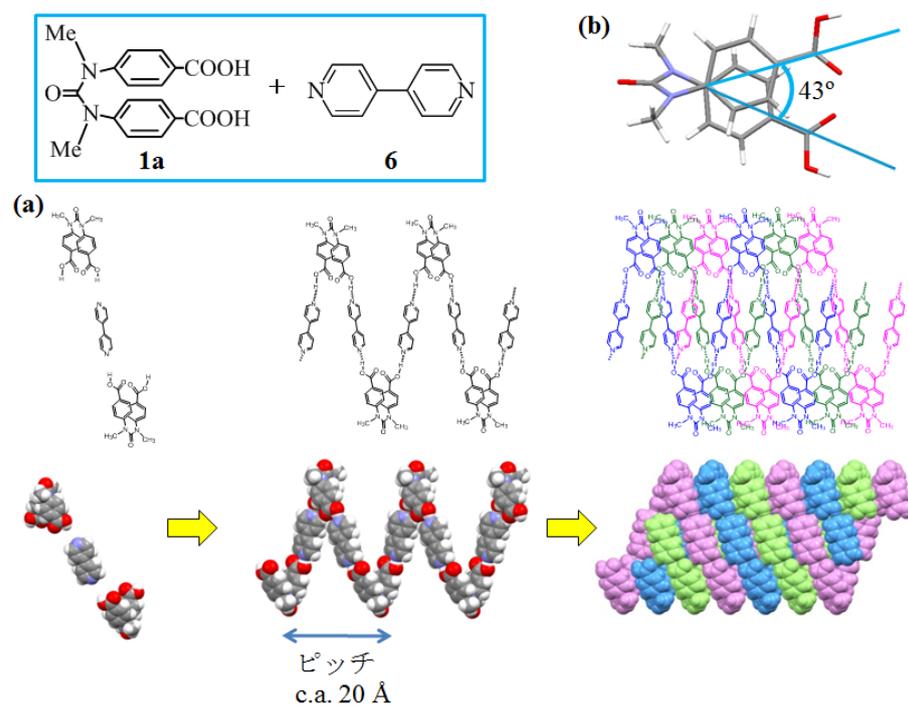
水素結合を形成している。またこの水分子はウレア基のカルボニル基とも水素結合を形成している。水素結合間距離はカルボキシ基と水分子では、2.71 Å (C=O⋯H-OH) および 2.62 Å (O-H⋯OH₂) であり、カルボキシ基同士では、2.59 Å (C=O⋯H-O)、ウレア基と水分子では 2.74 Å (HO-H⋯O=C) であった。この事より、カルボキシ基同士の水素結合は、**1a** よりも強いが、水分子を介した水素結合部位では平均的な水素結合の強さである事が分かる。こうした事から、結晶の強度は置換基がメチル基の **1a** やエチル基の **1c**、アリル基の **1b** の時に比べて、劣ると考えられる。この事は **1a** や **1b**、**1c** の融点に比べて、**1d** の融点が 50 °C 以上も低い事からも示唆される。

2 - 4 - 4 化合物 **1a** とジピリジル誘導体 **6-11** および 2-アミノピリミジン **12** やメラミン **13** との共結晶

芳香族系化合物の結晶配列制御をウレアジカルボン酸との水素結合を用いて試みた。芳香族化合物としては、カルボキシ基と水素結合を形成するジピリジル誘導体を用いた。化合物 **1a** とジピリジル誘導体 **6-10** との共結晶を作製し、ジピリジル誘導体の配列を検討した。共結晶は **1a·6**、**1a·7**、**1a·9** は **1a**、ジピリジル誘導体の両者をメタノールに溶かし、水を用いた蒸気拡散法により得た。また共結晶は **1a·8** と **1a·10** は **1a** をエタノール、**8**、**10** をクロロホルムに熱をかけて溶かし、熱いうちに両者を混ぜ合わせ、ヘキサンによる蒸気拡散法により得た。

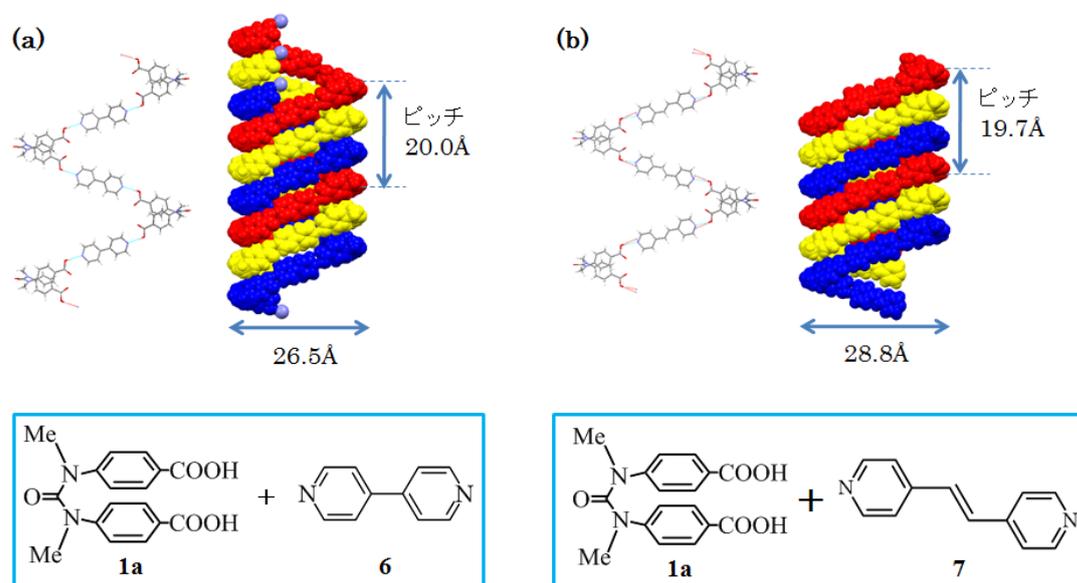
(I) 化合物 **1a** とジピリジル誘導体の共結晶

化合物 **1a** とジピリジル **6** との共結晶 **1a·6** の単結晶 X 線構造を下図に示す (図 20)。図 20a で示すように水素結合により形成したらせんがさらに 3 つ寄り合さる事によって、三重らせん構造を形成した。この時、*N,N'*-ジメチルウレアジカルボン酸のふたつのフェニル基誘導体の長さに関わらず、らせんピッチはほとんど変化せず、共結晶の構造は三重らせん構造を維持し得ると考えられる。そこでジピリジルのかわりにジピリジリエチレンを導入する事による共結晶の結晶構造への変化を調査した。図 21 に **1a** とジピリジル **6** およびジピリジリエチレン **7** との共結晶の結晶構造を示す。共結晶 **1a·7** の場合も同様の三重らせん構造の配列を持つ結晶を得た。これらの結晶構造の比較から、ジピリジン誘導体によるらせんの幅は異なるが、らせんピッチの値はほぼ同じ値 (約 20 Å) であった。共結晶 **1a·7** では、ディスオーダーがジピリジリエチレンの部位で観測された。しかしながらウレアジカルボン酸部位にディスオーダーはないので同様の三重らせんの構築が可能となる。これらの共結晶はカルボキシ基とピリジル基とで水素結合を形成しており、ジピリジル **6** との共結晶では 2.67 Å (N⋯H-O)、ジピリジリエチレン **7** との共結晶では 2.56 Å (N⋯H-O) であった。平均的な N⋯H-O の結合距離は 2.80 Å であるので、共結晶中のカルボキシ基とピリジル基は平均的な水素結合よりもかなり強い結合であり、それ故にこれらの三重らせん構造はかなり強固なものであると考えられる。



(Adapted with permission from ref 17a. Copyright 2011 American Chemical Society.)

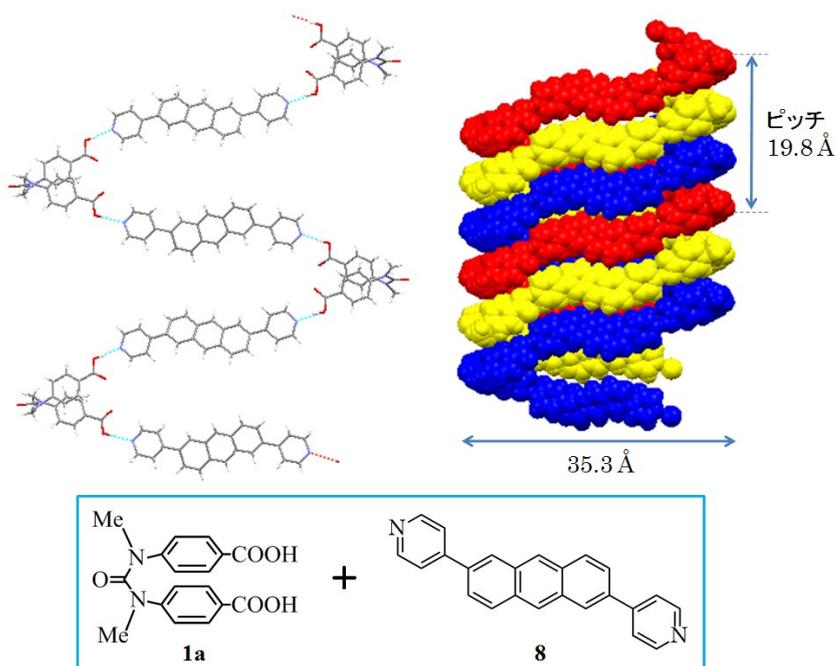
図 20. 共結晶 **1a·6** の結晶構造, (a) 三重らせん構造の構築, (b) ウレア **1** におけるフェニル基同士のねじれ角.



(Adapted with permission from ref 17a. Copyright 2011 American Chemical Society.)

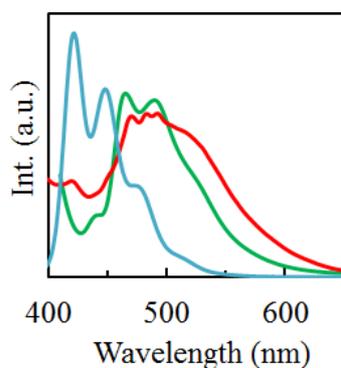
図 21. 共結晶 **1·6** と共結晶 **1·7** の結晶構造の比較, (a) 共結晶 **1·6** の三重らせん構造, N···H-O 2.67 Å (N-O 原子間距離), (b) 共結晶 **1·7** の三重らせん構造, N···H-O 2.56 Å (N-O 原子間距離).

次に挟み込むジピリジル誘導体の分子長をさらに拡大した共結晶を作製した (図 22)。ジピリジル誘導体として 2,6-ジピリジルアントラセン **8** を用いた。この共結晶 **1a·8** もまた三重らせん構造を採り、共結晶 **1a·7** の場合と同様にディスオーダーがジピリジルアントラセンの部位で観測された。こうしたディスオーダーは、導入したジピリジル誘導体がジピリジル **6** と異なり、完全な直線状分子ではないため生じたものと考えられる。ジピリジル誘導体が直線状ではないためにピリジン環のリンカーを軸に、誘導体分子が異なる配座を採る事が可能となるからである。またこの共結晶中のカルボキシ基とピリジル基間の水素結合距離は 2.66 Å (N···H-O) であり、共結晶 **1a·6** や **1a·7** と同様にかなり強い水素結合を形成し



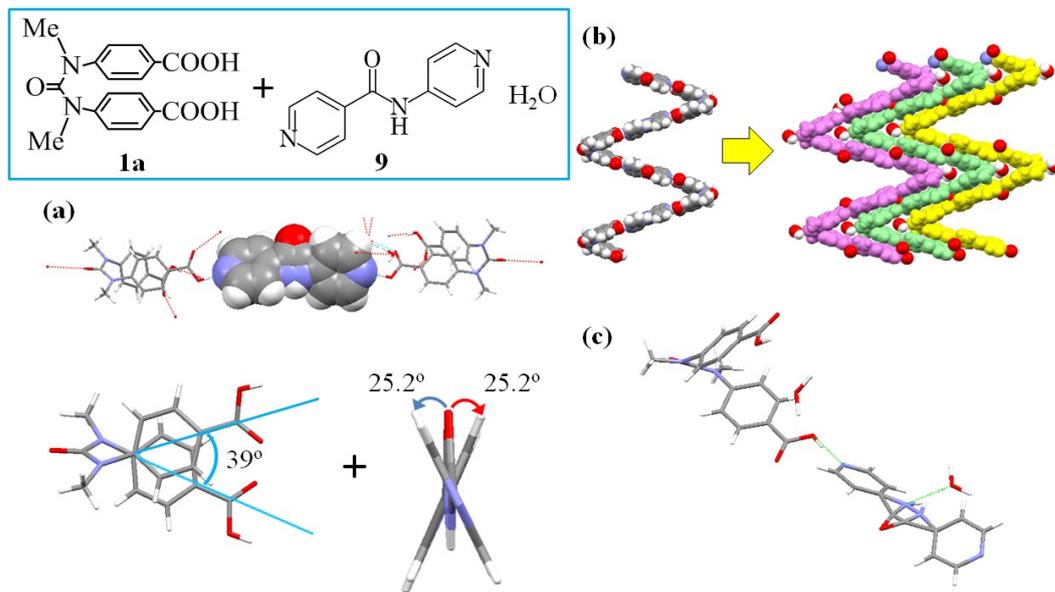
(Adapted with permission from ref 17a. Copyright 2011 American Chemical Society.)

図 22. 共結晶 **1a·8** の三重らせん構造, N···H-O 2.66 Å (O-O 原子間距離).



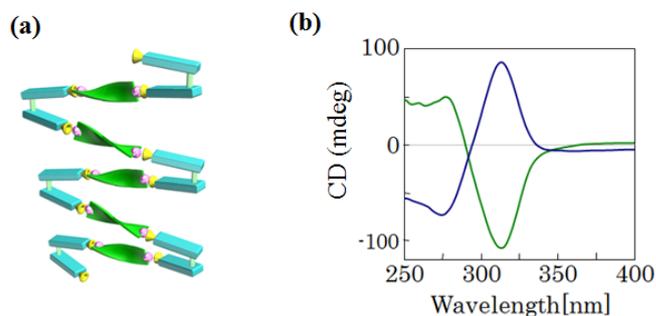
(Adapted with permission from ref 17a. Copyright 2011 American Chemical Society.)

図 23. 発光スペクトルの比較, 青: クロロホルム溶液中, 緑: 単一成分の固体状態, 赤: 共結晶 **1a·8**.



(Adapted with permission from ref 17a. Copyright 2011 American Chemical Society.)

図 24. 共結晶 **1a·9** の結晶構造, (a) **1a** とジピリジルアミド **9** の水素結合におけるねじれ, (b) ジグザグ型構造とそのパッキング, (c) 水素結合および相互作用, N...H-O 2.61 Å (N-O 原子間距離), H₂O...H-N 2.75 Å (N-O 原子間距離), HO-H...O=C 2.70 Å (O-O 原子間距離).



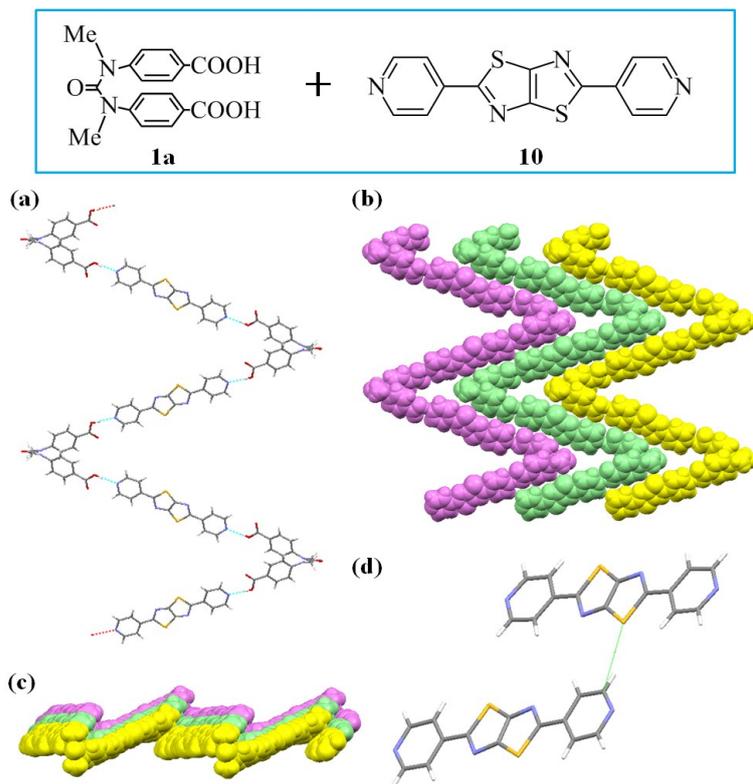
(Adapted with permission from ref 17a. Copyright 2011 American Chemical Society.)

図 25. 共結晶 **1a·9** の光学活性, (a) 一方向にねじれたジグザグ構造のイメージ図, (b) 2つのエナンチオマー結晶の CD スペクトル.

ており、強固な三重らせん構造となっている。

さらにこの共結晶 **1a·8** の光特性についての調査を行った。2,6-ジピリジルアントラセンとの共結晶 **1a·8** と 2,6-ジピリジルアントラセン **8** の固体状態およびクロロホルム溶液中での発光スペクトルを図 23 に示す。2,6-ジピリジルアントラセン **8** の単一成分の粉末はエキシマー発光を示したが、共結晶ではアントラセンの配列が制御され、より重なる事により、発光スペクトルが単一成分の時よりもブロードになり、かつ長波長シフトが観測された。

これら 3つの共結晶の結果から、導入するジピリジル誘導体が直線状であれば、さらに分子長の長い誘導体との共結晶でも同様の三重らせん構造が得られると考えられる。これ



(Adapted with permission from ref 17b. Copyright 2011 American Chemical Society.)

図 26. 共結晶 **1a**·**10** の結晶構造, (a) 水素結合によるジグザグ配列, (b) パッキング図 (*a*-軸方向), (c) パッキング図 (*b*-軸方向), (d) **10** 同士の相互作用, N···H-O 2.66 Å (N-O 原子間距離), S···H-C 3.61 Å (S-C 原子間距離 (S:チアゾール環, C:ピリジン環 *o*-CH)).

により、アントラセンをはじめとする機能性分子を配列させる事が可能である。らせん構造は DNA をはじめ生体分子の関連から、関心を集めて、広く研究されている。三重らせん構造の構築は、Lehn 等による金属錯体を用いた構築例等が数多く報告されている¹⁸。しかしながら、金属錯体を用いない三重らせんの例は限られており、本研究の例は極めて稀である。

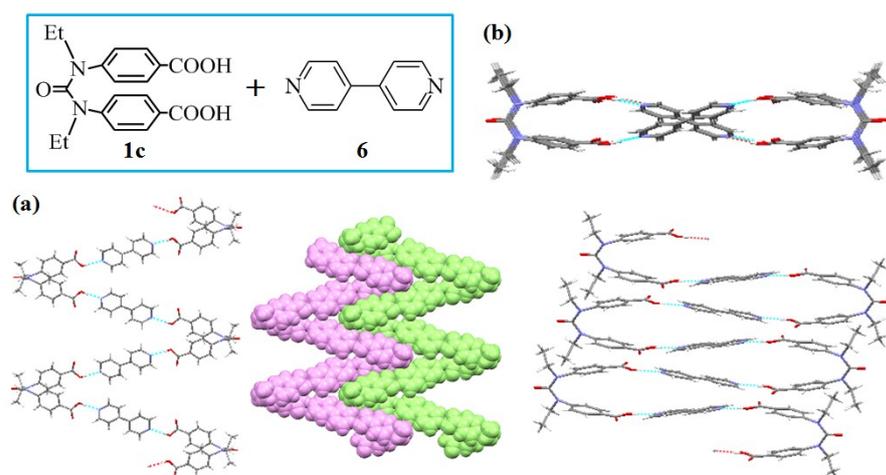
続いて導入するジピリジル誘導体にアミド基を持つジピリジルアミド **9** を採用し、**1a** との結晶構造を調査した。結晶構造を下図に示す (図 24)。この共結晶 **1a**·**9** は図 24a のようにウレアジカルボン酸の分子ねじれにより、ジピリジルアミドにねじれが伝わり一方向にねじれたジグザグ構造が形成された。したがって結晶全体でキラリティーを発現した (図 25)。しかしながら、らせん型構造ではなく、ジグザグ型構造となり、それらが平面的にパッキングしている (図 24b)。なお結晶水として 2 分子の水分子が包接されている。この共結晶 **1a**·**9** はカルボキシ基とピリジル基との水素結合に加えて、アミド基と水分子間、カルボキシ基と水分子間で水素結合を形成している。水素結合間距離はカルボキシ基とピリジル基では、2.61 Å (N···H-O) であり、アミド基と水分子では、2.75 Å (H₂O···H-N)、カルボキ

シ基と水分子では 2.70 \AA ($\text{HO-H}\cdots\text{O}=\text{C}$) であった。このことからアミド基も相互作用をしている事が分かる。ジピリジルエチレンやジピリジルアントラセンとの共結晶と同様にディスオーダーがジピリジルアミドの部位で観測された。このディスオーダーも導入したジピリジルアミドが完全な直線状分子ではないため生じたものと考えられる。さらに2つのチアゾール環が縮環したジピリジル誘導体 **10** を直線状ゲスト分子として採用し、共結晶 **1a**·**10** を作製した。その結晶構造を下図に示す (図 26)。この共結晶もまたジピリジルアミドの場合と同様にジグザグ型構造 (図 26a) となり、図 26b のようにパッキングしており、シート構造を採り、らせんは巻いていなかった。またジピリジルアミドの場合とは異なり、キラル共結晶は得られなかった。この共結晶ではカルボキシ基とピリジル基との水素結合に加えて、チアゾール環の S 原子とピリジン環のオルト位の CH 基との間で相互作用が見られた。カルボキシ基とピリジル基の水素結合間距離は、 2.66 \AA ($\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$) であり、チアゾール環の S 原子とピリジン環のオルト位の CH 基との結合距離は、 3.61 \AA ($\text{S}\cdots\text{H}-\text{C}$) であった。

ジピリジルアミド **9** や **10** が三重らせん構造とならなかった理由は、ジピリジルやジピリジルエチレンはピリジン環のみ、*N,N'*-ジメチルウレアジカルボン酸のカルボキシ基と水素結合するが、**9** や **10** の場合では、アミド基やチアゾール環も相互作用部位として働き、カルボキシ基と相互作用を持つためであると考えられる。従って、導入するジピリジンの構造をデザインすれば共結晶の構造を制御できる。

(II) 化合物 **1b** とジピリジルの組み合わせ

ここまで、コの字型分子 **1a** とジピリジル誘導体 **6-10** との組み合わせで、共結晶化を行ってきたが、比較のためにコの字型分子 **1c** とジピリジル誘導体との組み合わせでも共結晶化を行った。共結晶 **1c**·**6** は2成分をメタノールに溶かし、水の蒸気拡散法により得た。下図に **1c** とジピリジル **6** との共結晶 **1c**·**6** の結晶構造を示す (図 27)。この結晶は *N,N'*-ジメチル



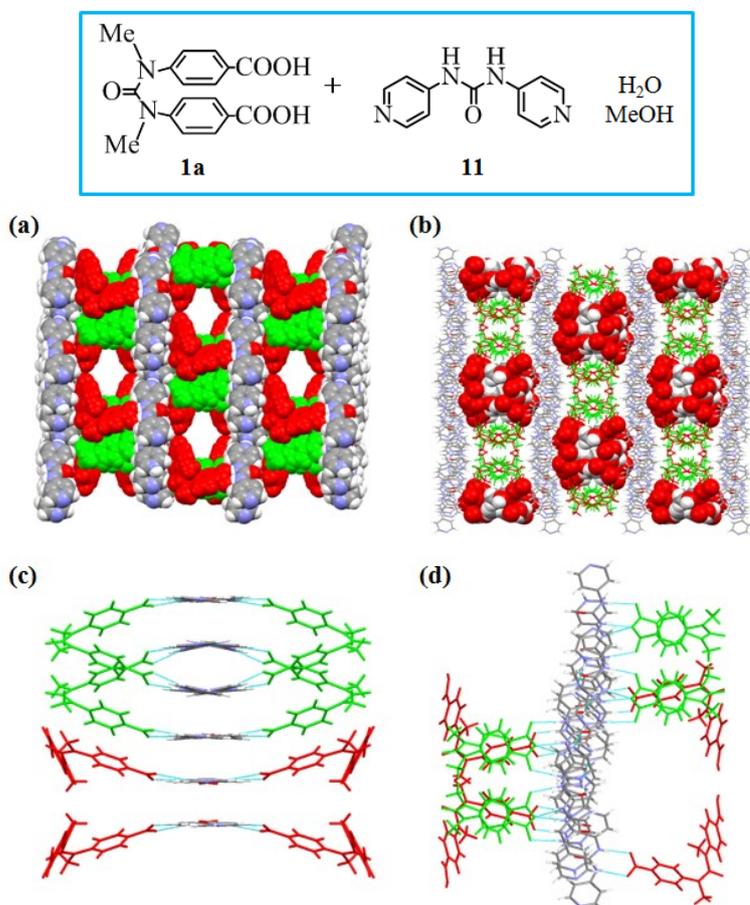
(Adapted with permission from ref 17b. Copyright 2011 American Chemical Society.)

図 27. 共結晶 **1c**·**6** の結晶構造, (a) ジグザグ構造とそのパッキング図, (b) 8 の字型構造, $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ 2.67 \AA (N-O 原子間距離).

ウレアジカルボン酸の場合とは異なり、三重らせん構造ではなく、ジピリジルが交差し、カルボキシ基とピリジニル基の水素結合を上下に交互に形成する事で、8の字型構造を採っていた (図 27b)。また図 27a に示すジグザグ型の水素結合によって形成したフォルダマーがシート状パッキングしていた。この共結晶もカルボキシ基とピリジニル基とで水素結合を形成し、水素結合距離は 2.67 Å (N···H-O) であり、強い水素結合であった。

(Ⅲ) 化合物 **1a** とジピリジルウレアの組み合わせ

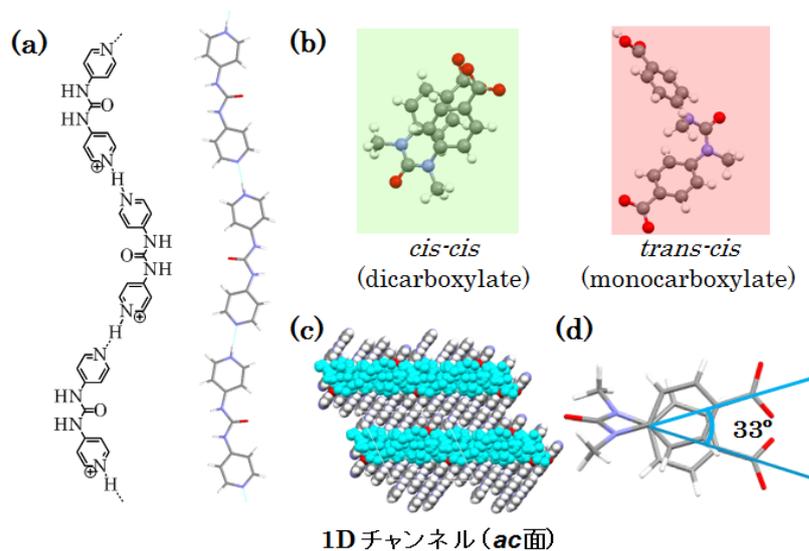
さらにコの字型分子 **1a** とコの字型構造ではない非直線状分子のジピリジルウレア **11** をメタノールに溶かし、水による蒸気拡散法により共結晶 **1a·11·MeOH** を作製した。下図にその共結晶の結晶構造を示す (図 28)。この共結晶はこれまで示してきた結晶構造とは異なり、**1a** が 2 分子、ジピリジルウレア **11** が 3 分子、水が 9.5 分子、メタノールが 4 分子で構成されたチャンネル構造を採っていた。図 28a, b に示すように水分子とメタノール分子を包接し



(Adapted with permission from ref 17b. Copyright 2011 American Chemical Society.)

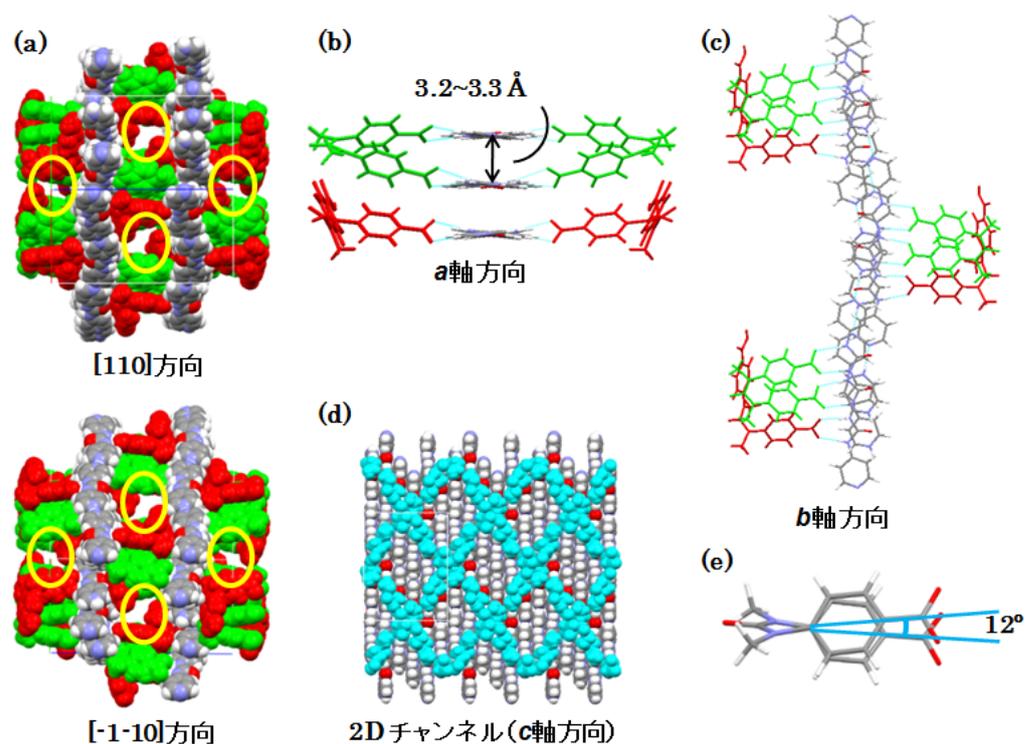
図 28. 化合物 **1a** とジピリジルウレア **11** との共結晶 **1a·11·MeOH** の結晶構造, (a) 包接水分子, メタノール分子を除きチャンネル構造を図示, (b) 包接される水分子, メタノール分子を空間充填モデルで図示, (c) **1a** の二種類のコンフォメーション, (d) プロトン化によるジピリジルウレアの直線状配列.

たチャンネル構造が形成されている。この結晶中ではジピリジルウレアはピリジン環の1つが *N,N'*-ジメチルウレアジカルボン酸によりプロトン化され、ピリジニウム塩を形成し、隣接するジピリジルウレアのピリジン環との水素結合により直線状に配列 (図 28d) している。その拡大図と化学式を下図に示した (図 29a)。ピリジンのプロトン化により、*N,N'*-ジメチルウレアジカルボン酸 **1a** はモノカルボキシレートとジカルボキシレートの2種類の状態 (図 28c) で存在している。2つのカルボキシレートはそれぞれ異なる立体配座を採っている。その拡大図を図 29b に示した。さらに水分子とメタノール分子からなる直線状の 1D チャンネル構造を図 29c に示した。このチャンネル構造は図 29a のように形成されたジピリジルウレア **11** のカラムがさらに積層化する事で構築されたプレートに並んでいる。またこの共結晶中での **1a** (ジカルボキシレート) のねじれ角を示した。共結晶中に再結晶溶媒であるメタノールが包接されていた事から、再結晶溶媒をエタノールおよびアセトニトリル溶媒に換えて、同様に共結晶を作製した。図 30 に再結晶溶媒にエタノールを用いた時の共結晶 **1a**·**11**·**EtOH** の結晶構造を示した。この共結晶は **1a** が 2 分子、ジピリジルウレア **11** が 3 分子、水が 6 分子、エタノールが 3 分子で構成されたチャンネル構造を採っていた。図 30a に示すように2方向から水分子とエタノール分子からなるチャンネル構造を観測する事ができる。また共結晶 **1a**·**11**·**MeOH** と同様に **1a** がモノカルボキシレートとジカルボキシレートの2種類の状態 (図 30b) で存在している。2つのカルボキシレートはそれぞれ異なる立体配座を採っている。さらにジピリジルウレア **11** も同様にピリジン環の1つが *N,N'*-ジメチルウレアジカルボン酸にプロトン化され、ピリジニウム塩を形成し、隣接するジピリジルウレアのピリジン環との水素結合により直線状に配列 (図 30c) している。しかしな



(Adapted with permission from ref 17b. Copyright 2011 American Chemical Society.)

図 29. 共結晶 **1a**, (a) ジピリジルウレアの直線状配列, (b) **1a** のジカルボキシレート(*cis-cis*)とモノカルボキシレート (*cis-trans*), (c) 水分子とメタノール分子からなる 1D チャンネル構造, 水分子とメタノール分子は青色で図示してある, (d) **1a** (dicarboxylate) のねじれ角.



(Adapted with permission from ref 17b. Copyright 2011 American Chemical Society.)

図 30. 化合物 **1a** とジピリジルウレア **11** との共結晶 **1a·11·EtOH** の結晶構造, (a) 包接水分子、エタノール分子を除きチャンネル構造を図示 (2 方向), (b) **1a** の二種類のコンフォメーション, (c) プロトン化によるジピリジルウレアの直線状配列, (d) 水分子とエタノール分子からなる 2D チャンネル構造, 水分子とエタノール分子は青色で図示してある, (e) **1a** (dicarboxylate) のねじれ角.

がら、図 30a と 30d が示すようにチャンネル構造は直線状の 1D チャンネルではなく、2つのチャンネルが交差した 2D チャンネルを形成している事が観測され、チャンネルの径は **1a·11·MeOH** のものと比べ小さい。さらに **1a** のねじれ角は今まで見てきたものの中で最も小さく角度は 12 度であった (図 30d)。

図 31 に再結晶溶媒をアセトニトリルにした時の共結晶 **1a·11** の結晶構造を示す。この共結晶は **1a** が 4 分子とジピリジルウレア **11** が 4 分子、アセトニトリル分子を含まず、水分子だけを 4 分子包接した結晶であり、チャンネル構造は見られなかった。図 31a は結晶中での **1a** と **11** のパッキングを示しており、隙間がなく非常に密にパッキングしている。この結晶中でも、**1a** はモノカルボキシレートとジカルボキシレートの 2 種類の状態で存在していた。しかし、チャンネル構造を形成した共結晶 **1a·11·MeOH** や **1a·11·EtOH** とは異なり、モノカルボキシレートとジカルボキシレートの両方ともコの字に閉じた配座を採っていた (図 31d)。図 31b に **1a** のねじれ角を示した。ジカルボキシレートは 47 度であり、モノカルボ

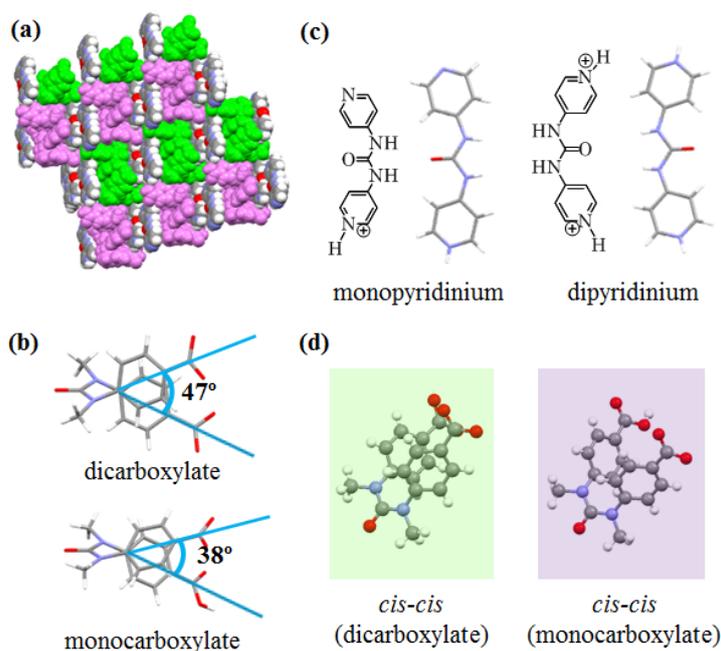


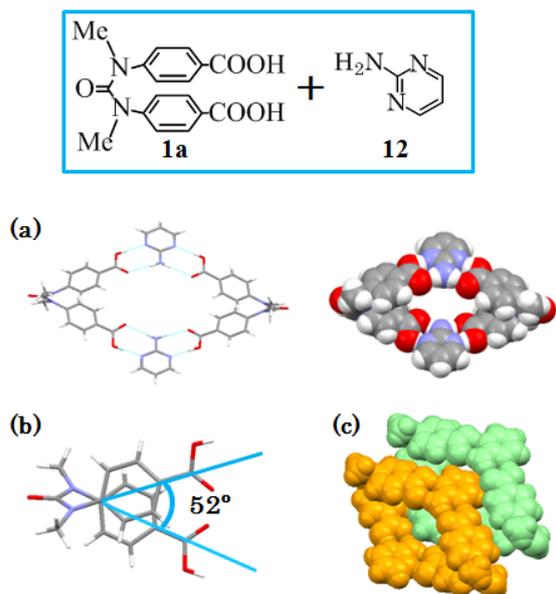
図 31. 化合物 **1a** とジピリジルウレア **11** との共結晶 **1a·11** の結晶構造, (a) **1a** と **11** のパッキング図, (b) **1a** (dicarboxylate) のねじれ角, (c) プロトン化された二種類の **11** (モノピリジニウムとジピリジニウム), (d) **1a** のジカルボキシレート (*cis-cis*) とモノカルボキシレート (*cis-trans*).

キシレートは 38 度であった。またこの結晶中では、ジピリジルウレア **11** が **1a** によって、二種類のピリジニウム、モノピリジニウムとジピリジニウムを形成していた (図 31c)。このように **1a** と **11** の共結晶は再結晶溶媒によって、結晶形が異なる疑似結晶多形を示した。ジピリジルウレアのプロトン化によるチャンネル構造の形成は過去にジピリジルウレアとアルキルジカルボン酸の系で一例報告されているのみであり、非常に珍しい例である¹⁹。

(IV) 化合物 **1a** と多重水素結合性の 2-アミノピリミジン **12** およびメラミン **13** との組み合わせ

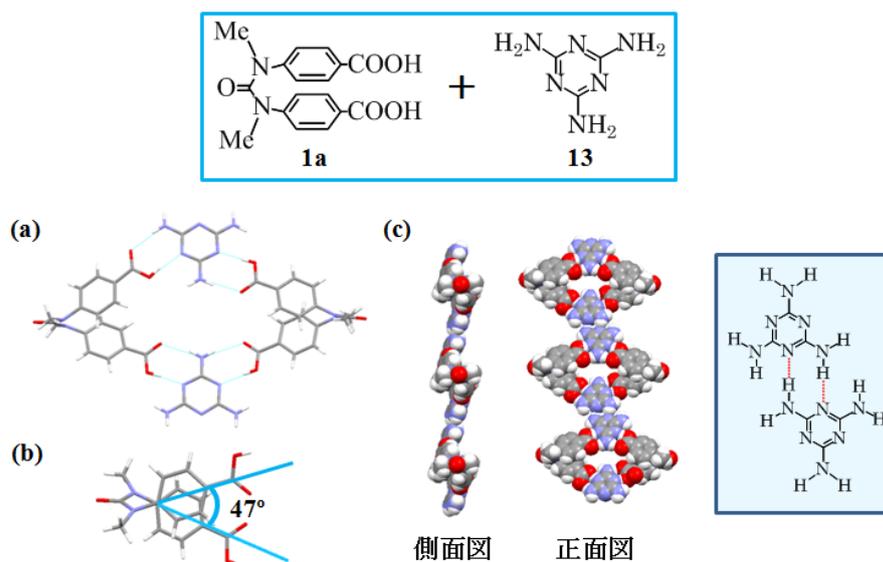
コの字型分子 **1a** と多重水素結合性の 2-アミノピリミジン **12** やメラミン **13** との共結晶 **1a·12** と **1a·13** を作製した。どちらの共結晶も 2 成分をメタノールに溶かし、水による蒸気拡散法で得た。下図に共結晶 **1a·12** の結晶構造を示す (図 32)。化合物 **1a** と **12** が 2 : 2 でダイマーを形成し、ひし形構造を構築していた (図 32a)。また図 32b は **1a** のねじれ角を示しており、52 度であった。構築されたひし形ダイマーは互いに重なり合いパッキングしていた (図 32c)。一方、図 33 は共結晶 **1a·13** の結晶構造を示している。共結晶 **1a·12** と同様に 2 : 2 でダイマーを形成していた (図 33a)。また **1a** のねじれ角は 47 度であり、共結晶 **1a·12** の時よりも **1a** が閉じた配座を採っていた (図 33b)。さらにこの共結晶では、**13** 同士も水素結合しており、形成されたひし形ダイマーがそれぞれ鎖状につながれた構造を構築していた。

共結晶 **1a**·**12** や **1a**·**13** のようにひし形構造ができた理由は、**12** や **13** はジピリジル誘導体 **6-10** に比べて、2つの水素結合が直線状に反対方向に向いておらず、交差した方向に向いている事が挙げられる。また **1a** のねじれが柔軟であり、ねじれ角がある程度調節できるからであると考えられる。図 34 に各共結晶を水素結合方向で分類し、それぞれの **1a** のねじれ角をまとめた。この事から、**1a** のコノ字は柔軟に動く事ができ、共結晶化する際に各々



(Adapted with permission from ref 17c. Copyright 2012 Elsevier.)

図 32. 共結晶 **1a**·**12** の結晶構造, (a) 2 : 2 で構築されたひし形ダイマー, (b) **1a** のねじれ角, (c) ひし形ダイマーのパッキング.



(Adapted with permission from ref 17c. Copyright 2012 Elsevier.)

図 33. 共結晶 **1a**·**13** の結晶構造, (a) 2 : 2 で構築されたひし形ダイマー, (b) **1a** のねじれ角, (c) **13** 同士の水素結合によるひし形ダイマーの鎖状構造.

のジピリジル誘導体等に合わせて、分子のねじれが調節されることが分かった。これにより、**1a** は多様なコンフォメーションを採る事ができ、多様な共結晶の結晶構造が得られたと考えられる。

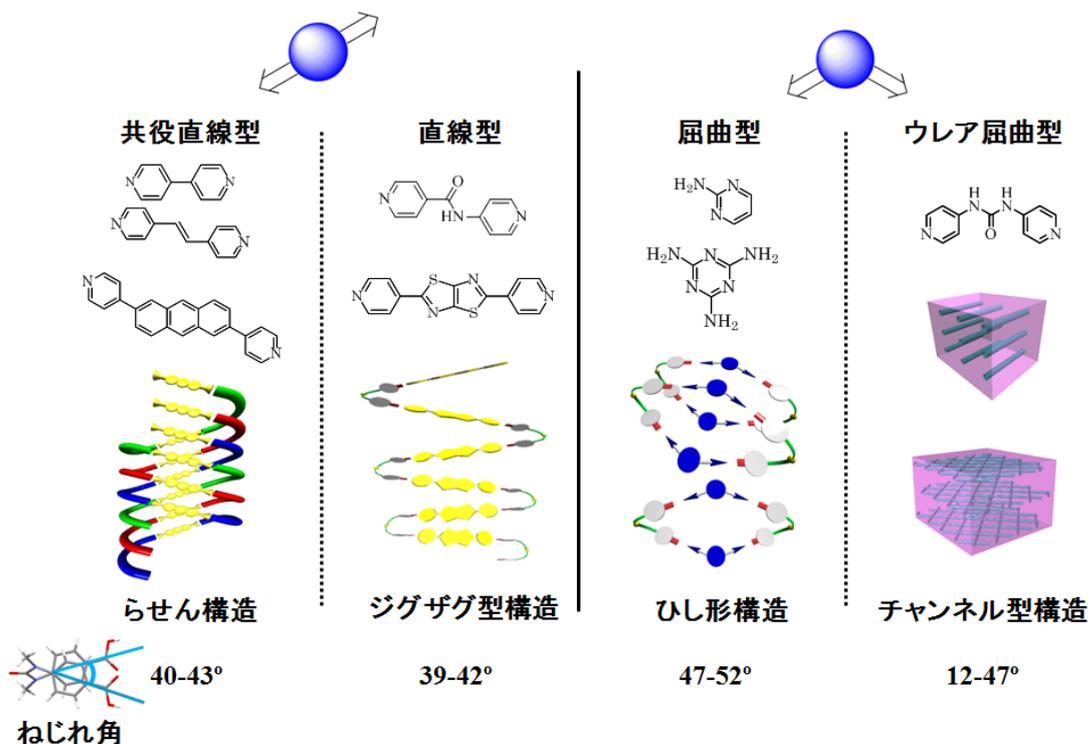
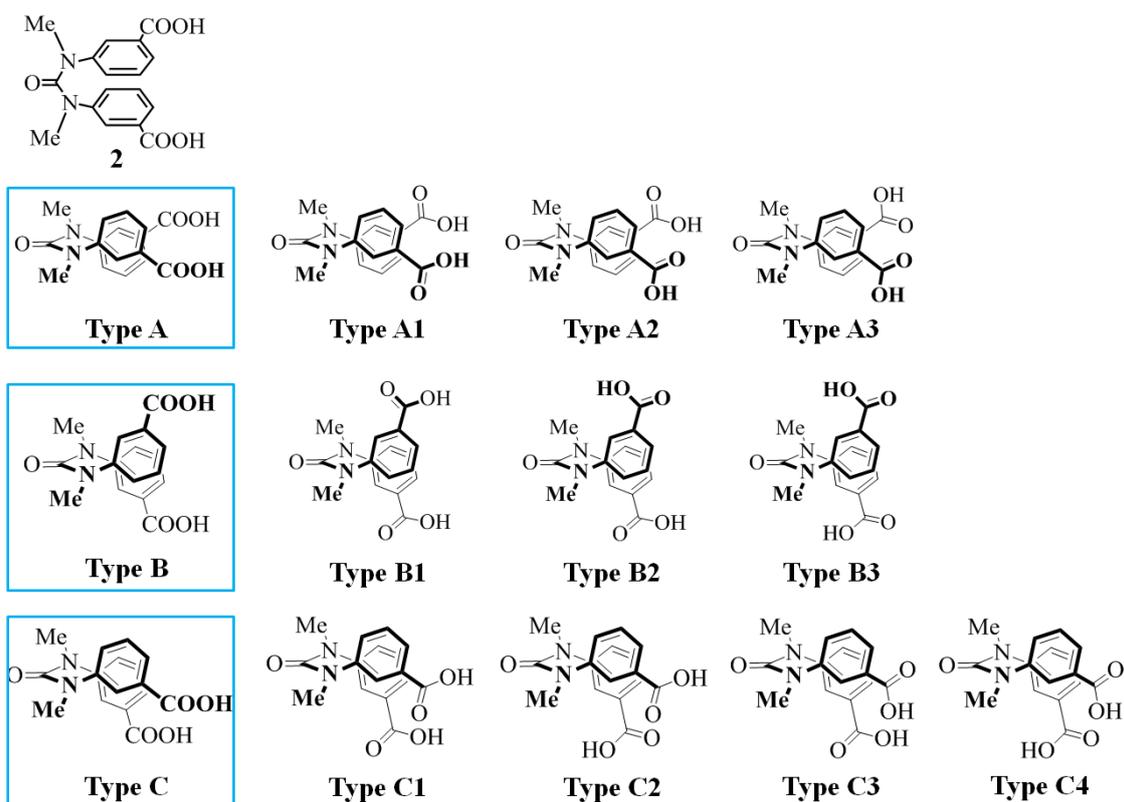


図 34. 共結晶 **1a** と **6-13** の共結晶の結晶構造のまとめ. 図中の矢印は水素結合受容体の水素結合方向を示す。

2 - 4 - 5 ウレアジカルボン酸 **2** との共結晶。化合物 **2** の単一成分とジピリジル誘導体 **6-8** および **1,4-di(pyridin-4-yl)benzene 14** との共結晶の単結晶 X 線構造解析

ウレアジカルボン酸 **1a** と比較するために末端のカルボキシ基を *p*-位から *m*-位に換えた **2** を用いた共結晶の結晶構造について検討した。化合物 **2** はコの字型の固定された立体配座を採るので、配座の自由度としては2つのカルボキシ基の向く方向およびカルボキシ基自体の回転（カルボニル酸素と OH 基がどちら側を向くか）の2つがある。これらにより、全部で10個の配座異性体が考えられる。まず2つのカルボキシ基の向く方向により Type A から Type C の3つの配座に分類した。次にカルボキシ基の回転に基づく複数の配座に1-4の番号をつけた（図 35）。従って、**2** の採り得る配座によって、水素結合方向が変わり、結晶構造も大きく変化すると期待されるので、この点に注目して考察を行った。化合物 **2** の単結晶はメタノールに溶かし、水の蒸気を導入する蒸気拡散法により得た。また **2** とジピリジル誘導体 **6-8**, **14** との共結晶は以下の方法で作製した。共結晶 **2・6**, **2・7** は2成分をメタノールに溶かし、水の蒸気を導入する蒸気拡散法により得た。また共結晶 **2・8** は **2** をエ



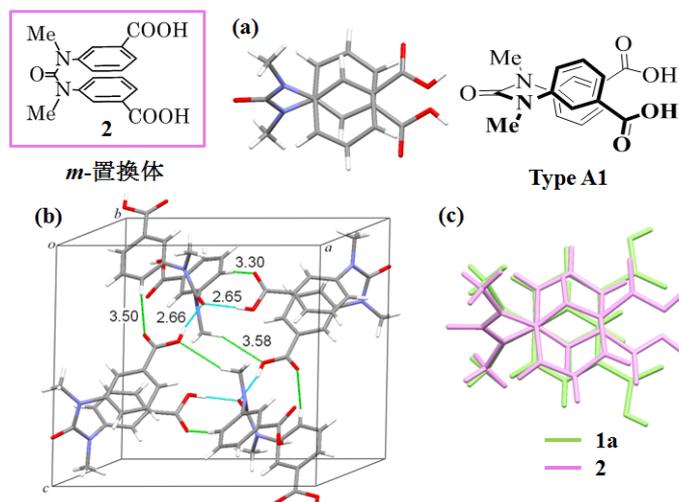
(Adapted with permission from ref 17d. Copyright 2013 American Chemical Society.)

図 35. コの字型ウレアジカルボン酸 **2** の採り得る立体配座.

タノール、**8** をクロロホルムに熱をかけて溶かし、熱いうちに両者を混ぜ合わせ、貧溶媒としてヘキサンを用いる蒸気拡散法により再結晶を行った。共結晶 **2·14** に関しては、溶媒の取り込みによる疑似結晶多形の可能性があるので、メタノールおよびエタノールに **2** 成分を溶かし、水の蒸気拡散によりそれぞれの共結晶 **2·14·MeOH** と **2·14** を作製した。

(I) 化合物 **2** の単一成分の結晶構造

化合物 **2** の単一成分の結晶構造を図 36 に示した。この結晶構造では、**2** は Type A1 に分類される配座を採っていた (図 36a)。化合物 **1a** とは異なり、カルボキシ基同士の水素結合は見られず、カルボキシ基とウレア基のカルボニル酸素との水素結合が観測された (図 36b)。これはカルボキシ基を *p*-位から *m*-位に換えた事により、末端のカルボキシ基の水素結合方向の角度が若干変化したためであると考えられる (図 36c)。そのため、**1a** で見られた、カテマー型のカルボキシ基同士の水素結合様式では、結晶化の際にパッキングがうまくいかなくなり、より密にパッキングする事ができる構造として、図 36b に示す構造になったと考えられる。

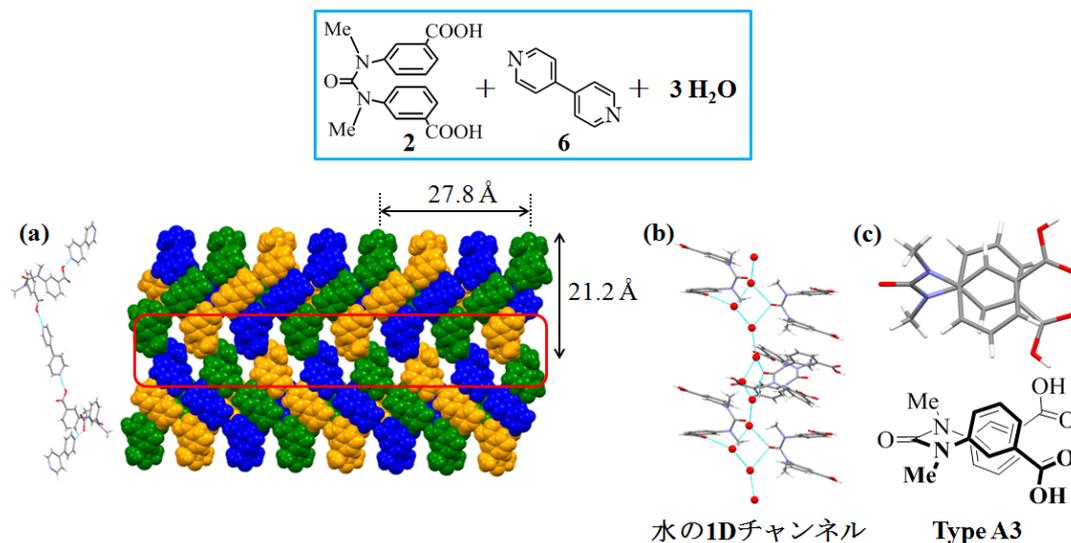


(Adapted with permission from ref 17d. Copyright 2013 American Chemical Society.)

図 36. 化合物 **2** の結晶構造, (a) 結晶中での **2** の配座 : Type A1, (b) 結晶中での **2** の水素結合様式, (c) 単一成分の結晶中における **1a** と **2** の配座の違い (2つの構造を重ね合わせるところにより図示). 図中の青線は水素結合, 緑色の線は CH---O 相互作用を示す.

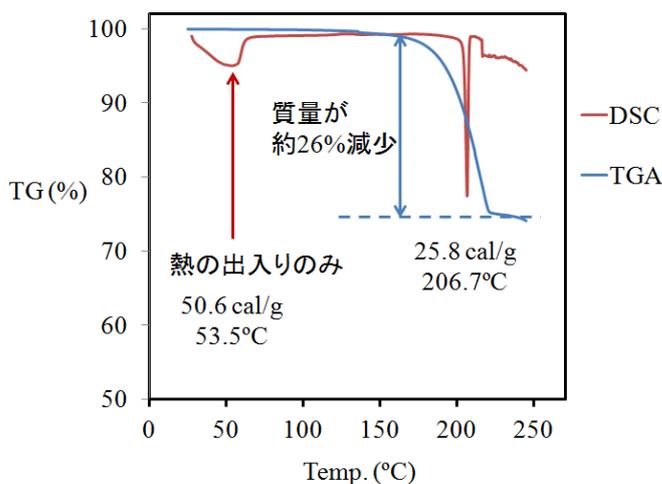
(II) 化合物 **2** とジピリジル誘導体 **6-8, 14** との共結晶の結晶構造

共結晶 **2·6** の結晶構造を図 37 に示した. この共結晶は **1a·6** の時と同様にジピリジル **6** が **2** のカルボキシ基にはさまれた三重らせん構造を構築した (図 37a). しかしながら, 共結晶 **1a·6** の時とは異なり, 三重らせん構造を採る時に空隙が生じる (図 37a の赤枠). 空隙を水



(Adapted with permission from ref 17d. Copyright 2013 American Chemical Society.)

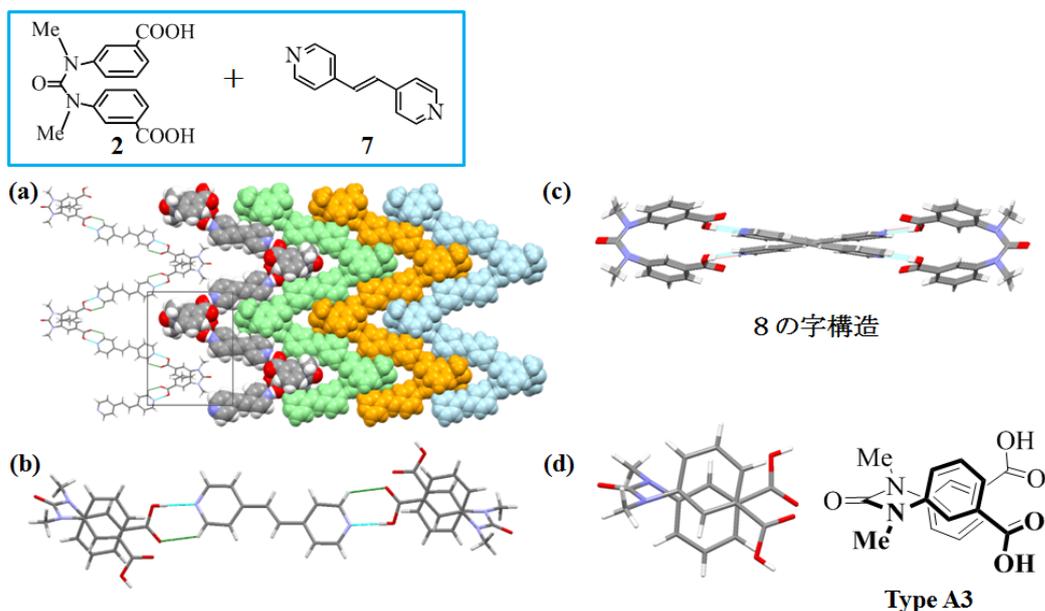
図 37. 共結晶 **2·6** の結晶構造, (a) チャンネル構造を持った三重らせん構造, 水分子は除いて表示してある. (b) 水分子の 1D チャンネル, (c) 結晶中での **2** の配座 : Type A3. 図中の赤枠は水分子のチャンネルを示し, 青線は水素結合を示す.



(Adapted with permission from ref 17d. Copyright 2013 American Chemical Society.)

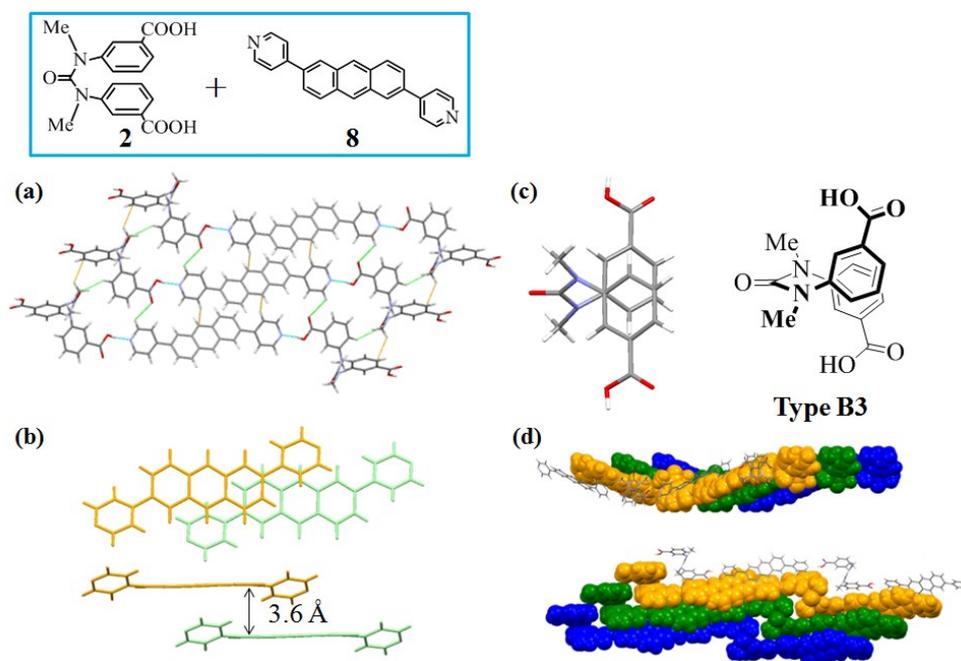
図 38. 共結晶 **2·6** の示差走査熱量分析 (DSC) と熱重量測定 (TGA).

分子で埋める事により、直線状の水分子チャンネルが形成されていた (図 37b)。化合物 **2** は Type A3 に分類される配座を採っている (図 37c)。さらにこの共結晶の示差走査熱量分析測定 (DSC) と熱重量測定 (TGA) を行った (図 38)。その結果、約 54°C で熱量の出入りのみが観測され、約 207°C で質量減少をともなう熱の出入りが観測された。この事か 54°C では相転移が起きている事が示唆される。また 207°C では、質量減少をともなっている事から、包接された水 3 分子によるものであると考えられる。しかしながら、減少した質量割合は水分子 (約 10%) の放出だけでは足りない。この事から同時に、**2** や **6** の分解反応が起きていると考えられる。考えられる分解反応は **2** の 2 つのカルボキシ基の脱炭酸反応である。この時、**6** が塩基として働き、脱炭酸反応を促進していると推測される。脱炭酸による二酸化炭素 (CO₂) の 2 分子の減少量割合 (約 16%) と水の 3 分子の減少量割合を合わせると減少割合の 26% に一致した。このことから、207°C では包接された水と脱炭酸反応による質量減少であると考えられる。水分子チャンネルは近年注目を集めている。束縛されたナノ空間に水分子を配することは燃料電池におけるプロトン移動の観点から重要である²⁰。またアクアポリンに代表される水分子のチャンネルは生化学的にも重要²¹であり、結晶工学的にもこれを模倣した多様なタイプの水分子チャンネルが研究されている²²。共結晶 **1a·6-8** が三重らせん構造であり、共結晶 **2·6** も三重らせんであったことから、ジピリジル誘導体を延長した **7** と **8** でも同様に三重らせん構造となると期待した。しかしながら、共結晶 **2·7** は三重らせん構造とはならず、ジグザグ構造となり、またチャンネル構造も観測されなかった (図 39a)。共結晶 **2·7** で **7** が **2** のカルボキシ基にはさまれるように水素結合していた (図 39b)。共結晶 **2·7** は共結晶 **1c·6** のように **7** が交差し、カルボキシ基とピリジニル基の水素結合を上下に交互に形成した 8 の字型構造を採っていた (図 39c)。化合物 **2** は Type A3 に分類される配座を採っていた (図 39d)。



(Adapted with permission from ref 17d. Copyright 2013 American Chemical Society.)

図 39. 共結晶 2·7 の結晶構造, (a) ジグザグ構造のパッキング, (b) 2 と 7 の水素結合, (c) 8 の字型構造, (d) 結晶中での 2 の配座 : Type A3, N...H-O 2.65 Å (N-O 原子間距離). 図中の青線は水素結合, 緑色の線は CH...O 相互作用を示す.

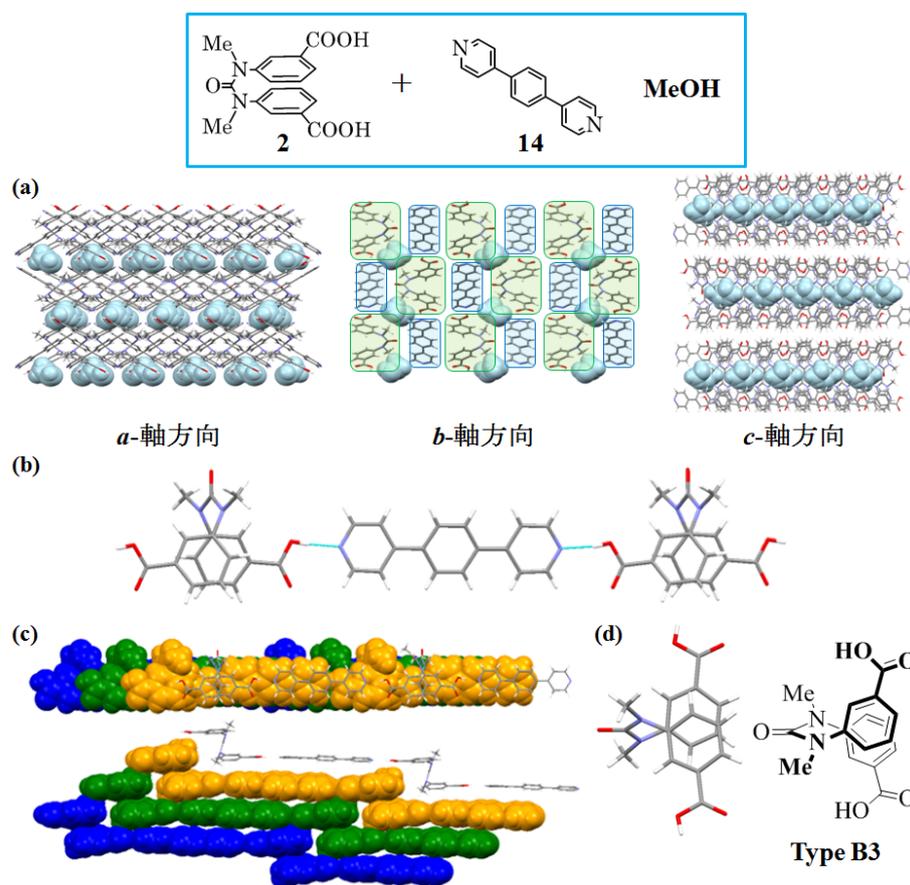


(Adapted with permission from ref 17d. Copyright 2013 American Chemical Society.)

図 40. 共結晶 2·8 の結晶構造, (a) 2 と 8 との水素結合, (b) 8 のアントラセン環の重なり具合, (c) 結晶中での 2 の配座 : Type B3 配座, (d) ねじれた層構造. 図中の青線は水素結合, 緑色の線は CH...O 相互作用を示す.

一方、共結晶 **2**·**8** でも、三重らせん構造は観測されなかった。また共結晶 **2**·**7** で見られたジグザグ型の **8** の字構造もまた観測されなかった。共結晶 **2**·**8** においても同様の **8** が **2** のカルボキシ基にはさまれるような水素結合を形成していた (図 40a)。アントラセン環同士はあまり重なっておらず、分子間でピリジン環とアントラセン環との相互作用が観測された (図 40a, b)。さらにこの結晶中では、**2** は Type A3 に分類される配座を採っていた (図 40c)。化合物 **2** と **8** が交互に水素結合をくり返し、シートを形成し、積層化していた。また **2** のねじれが層全体に伝わり、ねじれた層構造を形成していた (図 40d)。

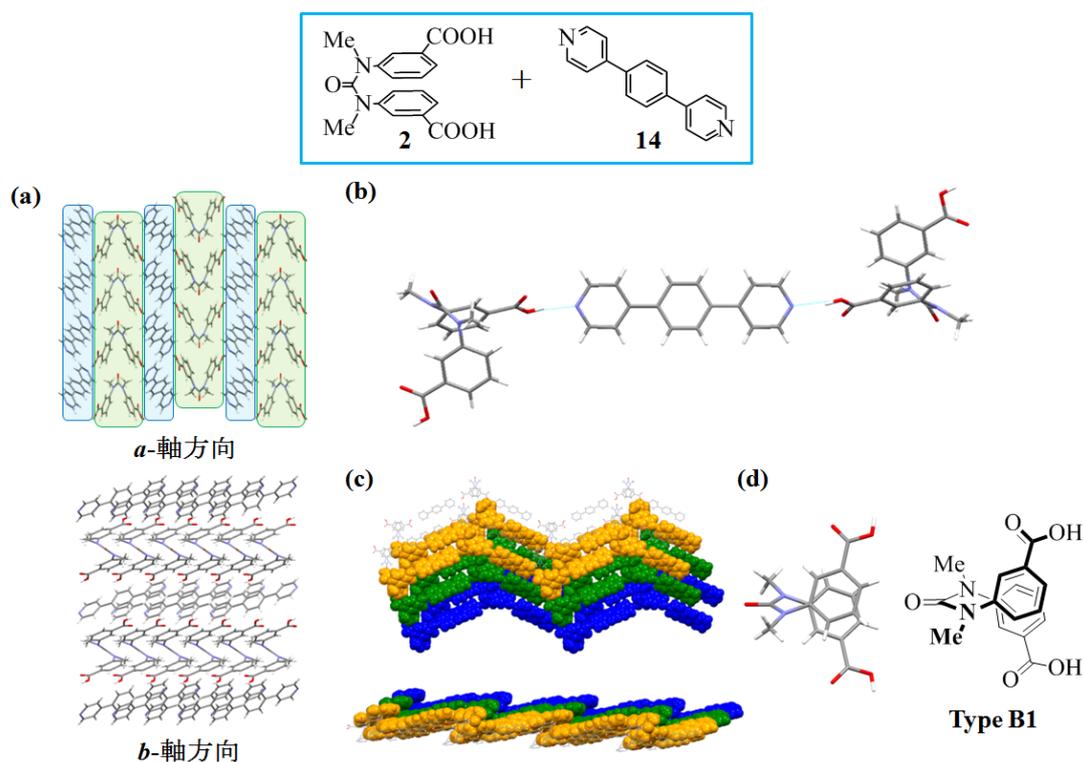
三重らせん構造になる事を期待して、**2** と **14** の共結晶を作製した。化合物 **14** は **6** をベンゼン環1つ分延長したものであるので、同様の三重らせんとなる可能性がある。しかしながら、共結晶 **2**·**7**、**2**·**8** と同様に共結晶 **2**·**14** の場合でも、三重らせん構造は得られなかった。この共結晶はメタノールを再結晶溶媒に用いた時、メタノール分子を包接し、疑似結晶多形を示し、チャンネル構造を構築した (共結晶 **2**·**14**·MeOH, 図 41a)。*b*-軸方向から見た図からも分る通り、**2** と **14** が交互に水素結合により並んだ構造であった。形成されたシート



(Adapted with permission from ref 17d. Copyright 2013 American Chemical Society.)

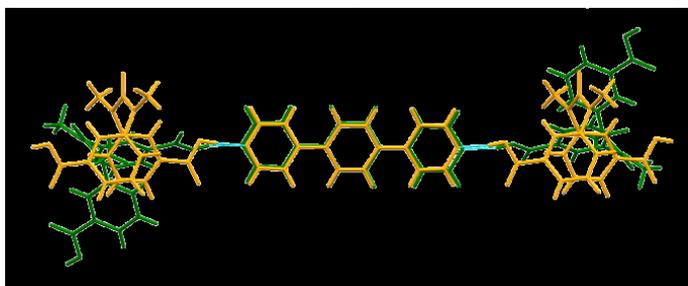
図 41. 共結晶 **2**·**14**·MeOH の結晶構造, (a) 各軸方向から見たメタノール分子 (空間充填モデルで図示), (b) **2** と **14** の水素結合, (c) 階段状の層構造, (d) 結晶中での **2** の配座: Type B3 配座.

が積み重なり、階段状の層構造となっていた (図 41b, c)。この共結晶中の **2** の配座は Type B3 であった (図 41d)。この共結晶は再結晶溶媒であるメタノールを包接した事から、再結晶溶媒を換えれば、異なる結晶構造が得られると期待した。そこで再結晶溶媒をエタノールに換え、同様に共結晶 **2**·**14** を作製した。得られた共結晶は溶媒分子のエタノール分子を包接せず、チャンネル構造は得られなかった (図 42a)。この共結晶では **2** と **14** が各々層を成し積層化していた。化合物 **2** のねじれによって、階段状の層構造が得られた (図 42b, c)。この結晶中では、**2** の配座は Type B1 を採っていた (図 42d)。



(Adapted with permission from ref 17d. Copyright 2013 American Chemical Society.)

図 42. 共結晶 **2**·**14** の結晶構造, (a) *a*, *b*-軸方向から見た結晶構造, (b) **2** と **14** の水素結合, (c) ジグザグ型の層構造, (d) 結晶中での **2** の配座 : Type B1.



(Adapted with permission from ref 17d. Copyright 2013 American Chemical Society.)

図 43. 共結晶 **2**·**14** と共結晶 **2**·**14**·MeOH 中の **2** の配座の違い (2つの共結晶の分子構造を重ね書きすることにより図示) 青線は水素結合.

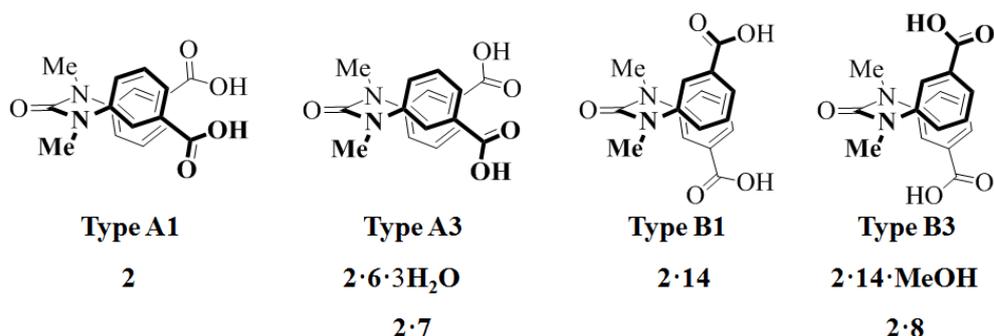


図 44. 結晶構造中で観測された **2** の配座 (Type A1, A3, B1, B3).

こうした疑似結晶多形が発現した理由は、**2** の構造の柔軟性にある。複数の配座を採れるために、配座異性に基づく疑似結晶多形を取り得る。図 43 にウレアジカルボン酸の 2 つの立体配座の違いが分かるように両者の X 線結晶構造を重ね合わせたものを図示する。水素結合の方向性の違いが異なることがよく分かる。溶媒分子が入っていない共結晶 **2·14** は **2** が大きく空間を占めるような配列・配座となっており、共結晶 **2·14·MeOH** では、メタノール分子が空間を埋める様に配置されるため、**2** がよりコンパクトに収まるような配列・配座となったと考えられる。

以上より、**2** の 4 種類 (Type A1, A3, B1, B3) の配座をとる単一成分および共結晶の結晶構造を作製する事に成功した (図 44)。しかしながら、Type A2 や Type B2、Type C の 4 つの配座が観測されていない。この理由として、Type A2 や Type B2 では、2 つのカルボキシ基のカルボニルの向きが異なる方向に向くと **2** の対称性が失われてしまい、結晶中で分子のパッキングがうまくできなくなるからであると考えられる。また Type C に関しては、2 つのカルボキシ基自体が同じ方向に向くと分子全体では、対称性の乏しい配座となり、分子のパッキングがうまくいかなくなるからであると考えられる。

2 - 5 結論

コの字型の形状を有するウレアジカルボン酸 **1**, **2** を用いて、様々な結晶構造を作製することに成功した。ウレア部分のカルボン酸と芳香族化合物両末端に配したピリジン環との水素結合の組み合わせは有効に働き、このコの字型形状を有するカルボン酸が芳香族化合物を種々のタイプの折れ曲がった配列に配置するのに適しており、結晶配列制御において有用なビルディングブロックとなり得ることを示した。具体的には、以下の5点を明らかにした。

- (1) 化合物 **1** はウレアの窒素上のアルキル置換基のサイズに応じて、異なる水素結合様式を採り、カテマー型のダブルジッパー型構造、ダイマー型のラダー型構造、ジグザグ型構造の結晶が得られた。
- (2) 化合物 **1** の柔軟性により、ジピリジル誘導体等との共結晶は様々な結晶構造を構築した。得られた共結晶は三重らせん構造、ジグザグ型構造、8の字型構造、ひし形構造、チャンネル構造であった。チャンネル構造では疑似結晶多形が発現した。
- (3) 化合物 **2** の4種類の配座を採る結晶構造を構築する事に成功した。
- (4) 化合物 **2** の共結晶は直線状の水分子チャンネル有する三重らせん構造を形成した。
- (5) 化合物 **2** は配座異性体により、疑似結晶多形を示した。

2 - 6 実験項

以下の事項は、本論文の第2章の実験項において共通のものである。

全ての反応は窒素雰囲気下若しくはアルゴン雰囲気下で行った。購入した反応試薬は全て、精製する事せず、そのまま用いた。全ての溶媒は特級のものを用い、合成溶媒のアセトニトリル (以降 MeCN と表記) と *N,N*-ジメチルホルムアミド (以降 DMF と表記) は事前にモレキュラーシーブス (4Å) により溶媒中の水分を除去したのものを用いた。クロマトグラフィーによる分離はシリカゲルの粒径が 0.063-0.20 mm のものを用いて行った。溶媒は減圧下でエバポレーターにより除去し、溶液を濃縮した。最終生成物の収率は単離・精製された時のものである。各化合物の融点は融点測定器によって測定した。¹H NMR スペクトル (¹H NMR と略記) 及び ¹³C NMR スペクトル (¹³C NMR と略記) は、Bruker DPX300NMR, JEOL JNM-LA400 and JNM-LA500 を用いて測定した。溶媒として CDCl₃ を用いた場合には、内部標準物質として Tetramethylsilane (TMS) を用いた。化学シフトは δ 値 (ppm 単位) で表記し、ピークの分裂には次の省略形を用いた。s (一重線)、d (二重線)、t (三重線)、q (四重線)、quint (五重線)、m (多重線)、br (ブロード)。

FT-IR スペクトル (IR と略記) は JASCO FT/IR-410 を用いて測定した。なお、測定法は KBr 錠剤法 (KBr と略記) を用いた。質量分析 (HRMS) は高分解能磁場型質量分析計により行った。

合成・化合物データ

Diethyl 4,4'-(carbonylbis(azanediyl))dibenzoate (4). 4-アミノ安息香酸エチルと1,1'-カルボニルジイミダゾール (以降 CDI と省略する) を MeCN (5 mL) に溶解し、一晚還流させた。反応後、溶液を濃縮し、残渣を酢酸エチル (150 mL) に溶かし、飽和食塩水 (50 mL) と 1M 塩酸 (50 mL) を用いて洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、溶媒を除去した。得られた固体を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、化合物 **4** (438 mg, 81%) を白色針状結晶として得た。M.p. 223-225 °C; IR (KBr) 3337 (s), 2980 (w), 1715 (s), 1688 (s), 1592 (s), 1412 (s) cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.01 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 7.47 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.00 (s, 2H), 4.37 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 1.40 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H).

Diethyl 4,4'-(carbonylbis(methylazanediyl))dibenzoate (5a). 化合物 **4** (200 mg, 0.56 mmol) と水素化ナトリウム (88 mg, 2.2 mmol) を DMF (5 mL) に加え、攪拌した。その中にヨウ化メチル (0.14 mL, 2.2 mmol) を加え、室温下で一晩攪拌した。クロロホルム (60 mL) を加え、水 (50 mL×4) により、洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、溶媒を除去した。得られた固体を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、化合物 **5a** (162 mg, 75%) を白色針状結晶として得た。M.p. 123-125 °C; IR (KBr) 3060 (w), 2986 (w), 1714 (s), 1658 (s), 1604 (s), 1272 (s), 1103 (s) cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz,

CDCl₃) δ 7.77 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.91 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 4.32 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 3.26 (s, 6H), 1.36 (t, J = 7.1 Hz, 6H); HRMS (ESI), calcd for C₁₇H₁₇N₂O₅Na [M+Na]⁺ 407.1567, found 407.1577.

4,4'-(Carbonylbis(methylazanediy))dibenzoic acid (1a). 化合物**5a** (300 mg, 0.78 mmol) をエタノール (20 mL) に溶かし、水酸化ナトリウム (265 mg, 4.7 mmol) 水溶液 (1 mL) を加えて、8時間還流させた。反応後、エバポレーターにより、溶液を濃縮した。残渣に水と1M塩酸を加えて中和し、生じた沈殿をろ過後、乾燥させ、化合物**1a** (252 mg, 98%) を得た。メタノール/水により再結晶を行い、化合物**1a**の無色の単結晶を得た。 M.p. 288-292 °C; IR (KBr) 3430 (br. m), 2925 (w), 1669 (s), 1604 (s), 1428 (s), 1291 (m) cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO) δ 7.78 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.12 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 3.27 (s, 6H); ¹³C NMR (125MHz, DMSO-*d*₆) δ 167.6, 159.8, 149.3, 130.8, 126.6, 123.6, 38.5; HRMS (ESI), calcd for C₁₇H₁₇N₂O₅ [MH]⁺ 329.1127, found 329.1132.

Diethyl 4,4'-(carbonylbis(allylazanediy))dibenzoate (5b). 化合物**4** (300 mg, 0.84 mmol) と水素化ナトリウム (129 mg, 3.3 mmol) をMeCN (15 mL) に加え、攪拌した。その中に臭化アリル (0.28 mL, 3.3 mmol) を加え、70 °Cで一晩攪拌した。反応後、溶液を濃縮して、残渣を酢酸エチルにより溶かし、水 (50 mL×3) と飽和食塩水 (50 mL) で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、溶媒を除去した。黄色いオイル**5b** (324 mg, 粗収率88%) が得られ、そのまま次の加水分解反応に用いた。 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.73 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 6.87 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 5.94 (ddt, J = 17.1 Hz, J = 10.2 Hz, J = 6.3 Hz, 2H), 5.11 (d, J = 15.6 Hz, 2H), 5.11 (d, J = 10.5 Hz, 2H), 4.31 (q, J = 7.2 Hz, 4H), 4.27 (d, J = 5.1, 6H), 1.35 (t, J = 7.5 Hz, 6H).

4,4'-(Carbonylbis(allylazanediy))dibenzoic acid (1b). 化合物**5b** (324 mg, 0.74 mmol) をエタノール (10 mL) に溶かし、水酸化カリウム (250 mg, 4.4 mmol) 水溶液 (1 mL) を加えて、6.5時間還流させた。反応後、エバポレーターにより、溶液を濃縮した。残渣に水と1M塩酸を加えて中和し、生じた沈殿をろ過後、乾燥させ、化合物**1b** (238 mg, 84%) を得た。メタノール/水により再結晶を行い、化合物**1b**の無色の単結晶を得た。 M.p. 272-274 °C; IR (KBr) 3078 (w), 2983 (w), 1711 (s), 1684 (s), 1591 (s) cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO) δ 7.75 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.08 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 5.99 (ddt, J = 17.3 Hz, J = 9.9 Hz, J = 6.3 Hz, 2H), 5.14 (dd, J = 1.5 Hz, J = 17.1 Hz, 2H), 5.09 (dd, J = 1.5 Hz, J = 10.2 Hz), 4.35 (d, J = 6.0 Hz, 4H); ¹³C NMR (125MHz, DMSO-*d*₆) δ 167.6, 159.1, 149.3, 147.6, 134.5, 130.3, 126.8, 125.3, 118.5, 53.2; HRMS (ESI), calcd for C₂₁H₁₉N₂O₅ [M-H]⁻ 379.1299, found 379.1300.

Diethyl 4,4'-(carbonylbis(ethylazanediy))dibenzoate (5c). 化合物**4** (200 mg, 0.56 mmol) と水素化ナトリウム (87 mg, 2.2 mmol) をDMF (5 mL) に加え、攪拌した。その中にヨウ化エチル (0.18 mL, 2.2 mmol) を加え、70 °Cで一晩攪拌した。反応後、酢酸エチル (50 mL) を加え、水 (50 mL×8) と飽和食塩水 (50 mL) により、洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、溶媒を除去した。シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサンを展開溶媒として、ヨウ化エチルを除去した後、クロ

ロホルムで溶出させた。それを濃縮すると黄色いオイル **5c** (186 mg, 粗収率 80%) が得られ、そのまま次の加水分解反応に用いた。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.71 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 6.84 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 4.32 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 3.72 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 1.36 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.17 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H).

4,4'-(Carbonylbis(ethylazanediyl)dibenzoic acid (1c). 化合物**5c** (133 mg, 0.32 mmol) をエタノール (10 mL) に溶かし、水酸化カリウム (108 mg, 1.9 mmol) 水溶液 (1 mL) を加えて、8 時間還流させた。反応後、エバポレーターにより、溶液を濃縮した。残渣に水と 1M 塩酸を加えて中和し、生じた沈殿をろ過後、乾燥させ、化合物**1c** (65 mg, 57%) を得た。メタノール/水により再結晶を行い、化合物**1c**の無色の単結晶を得た。 M.p. 276-280 °C; IR (KBr) 2971 (w), 2935 (w), 1715 (s), 1692 (s), 1589 (s), 1244 (s) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 7.75 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.04 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 3.78 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 1.17 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (125MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 167.3, 158.8, 147.7, 130.4, 126.7, 125.3, 45.7, 13.8; HRMS (ESI), calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_5$ [$\text{M}-\text{H}$] 355.1299, found 355.1303.

Diethyl 4,4'-(carbonylbis(benzylazanediyl)dibenzoate (5d). 化合物**4** (350 mg, 0.98 mmol) と水素化ナトリウム (151 mg, 3.9 mmol) を MeCN (15 mL) に加え、攪拌した。その中に臭化ベンジル (0.47 mL, 3.9 mmol) を加え、室温下で一晩攪拌した。反応後、溶液を除去し、酢酸エチル (60 mL) に溶かし、水 (30 mL \times 6) により、洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、溶媒を除去した。シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサンを展開溶媒として、臭化ベンジルを除去した後、ヘキサン : 酢酸エチル (1 : 1) で溶出させた。それを濃縮すると黄色いオイル**5d** (375 mg, 粗収率 71%) が得られ、そのまま次の加水分解反応に用いた。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.63 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.28-7.19 (m, 10H), 6.73 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 4.83 (s, 4H), 4.27 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H) 1.31 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H).

4,4'-(Darbonylbis(benzylazanediyl)dibenzoic acid (1d). 化合物**5d** (341 mg, 0.64 mmol) をエタノール (20 mL) に溶かし、水酸化カリウム (214 mg, 3.8 mmol) 水溶液 (2 mL) を加えて、60 °C で 4 時間攪拌した。反応後、エバポレーターにより、溶液を濃縮した。残渣に水と 1M 塩酸を加えて中和し、生じた沈殿をろ過後、乾燥させ、化合物**1d** (274 mg, 90%) を得た。メタノール/水により再結晶を行い、化合物**1d**の無色の単結晶を得た。 M.p. 225-229 °C; IR (KBr) 3248 (br. w), 3032(w), 2944 (m), 2905(m), 1689 (s), 1603 (s), 1425(m), 1280 (m) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 7.63 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.39-7.35 (m, 4H), 7.28-7.19 (m, 4H), 7.00 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 4.99 (s, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (75MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 167.5, 160.4, 147.5, 138.5, 130.5, 129.1, 128.0, 127.0, 125.6, 53.9; HRMS (ESI), calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_5$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 481.1769, found 481.1748.

3,3'-(Carbonylbis(methylazanediyl)dibenzoic Acid (2). 化合物**2**は安息香酸メチルを CDI によるウレア化、ヨウ化メチルによるメチル化を通して合成した *N,N*-ジメチルウレアビス安息香酸メチルの加水分解から調製した。 *N,N*-ジメチルウレアビス安息香酸メチル (243 mg,

0.68 mmol) をメタノール (18 mL) に溶かし、水酸化カリウム (382 mg, 6.80 mmol) 水溶液 (2.0 mL) を加えて、18時間還流した。反応後、エバポレーターにより、溶液を濃縮した。1M塩酸を加えて中和し、生じた沈殿をろ過後、乾燥させ、化合物**2** (135 mg, 84%) を得た。メタノール/水により再結晶を行い、化合物**2**の無色の単結晶を得た。Mp 255–258 °C; IR (KBr) 3071 (w), 2925 (w), 1720 (s), 1709 (s), 1585 (s), 1449 (s), 1249 (s) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 7.57 (dt, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 2H), 7.12 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 7.20 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.15 (dt, $J = 8.4, 1.5$ Hz, 2H), 3.22 (s, 6H), ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 167.5, 160.3, 145.8, 132.1, 129.8, 129.7, 126.11, 126.06, 39.3; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_5$ $[\text{MH}]^+$ 329.1132, found 329.1131.

2,6-Di(pyridin-4-yl)anthracene (8) 化合物 **8** は 4-ピリジルボロン酸ピナコールエステル (152 mg, 0.75 mmol) と 2,6-ジブromoアントラセン (83 mg, 0.25 mmol)を用いて、鈴木・宮浦カップリングにより合成し、黄色い固体 (61 mg, 74%) として得られた。M.p. 287-290 °C; IR (KBr) 3435 (br), 3078 (w), 3033 (w), 2923 (m), 1591 (s), 908 (s), 798 (s), 652 (s) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.75 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 8.58 (s, 1H), 8.33 (s, 1H), 8.17 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.79 (dd, $J = 8.6$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 2H), 7.71 (dd, $J = 4.5$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 2H); HRMS (ESI), calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 333.1386, found 333.1381.

2,5-Di(pyridin-4-yl)thiazolo[5,4-d]thiazole (10) ルベアン酸 (100 mg, 0.83 mmol) と 4-ピリジリアルデヒド (0.20 mL, 2.2 mmol) を DMF (5 mL) に溶かし、2.5 時間還流させた。反応後、溶液を室温に冷却し、黄色い針状結晶の化合物 **10** (174 mg, 71%) を得た。M.p. over 300 °C; IR (KBr) 3426 (s), 3038 (w), 2923 (w), 2853 (w), 1591 (s), 1442 (s), 1234 (s), 815 (s), 696 (s) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.79 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 7.88 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H); HRMS (ESI), calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_4\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 297.0263, found 297.0261.

1,4-Di(pyridine-4-yl)benzene (14) 化合物**14**は報告されている合成法により作製した²³。

X-ray crystallography.

General. 単結晶X線回折測定はBruker APEXII CCD area detector回折装置を使用し、線源としてモリブデンの $\text{K}\alpha$ 線 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) を用いた。結晶構造はSHELXS-97プログラムを用いて、解析・決定した。水素原子以外の原子は、異方性を考慮した。特に記載がない限り、水素原子の位置はSHELXLプログラムの「HFIX」を用いて、計算により固定化した。また、分子間の水素結合の座標パラメータはPLATONプログラムを用いて計算した。

Table 1. Crystallographic data for ureadicarboxylic acid **1a-d**.

compound	1a	1b	1c	1d
formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$	$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Formula weight	328.32	380.39	356.37	498.52
crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic

space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	7.068(5)	9.4088(12)	9.5177(17)	9.96610(10)
<i>b</i> (Å)	8.481(6)	18.474(2)	17.235(3)	18.3254(2)
<i>c</i> (Å)	14.320(10)	10.9396(13)	10.9094(19)	14.3623(2)
α (°)	84.287(9)	90°	90°	90°
β (°)	78.229(9)	95.5350(10)°	93.011(3)°	101.5860(10)°
γ (°)	69.272(8)	90°	90°	90°
<i>V</i> (Å ³)	785.5(10)	1892.7(4)	1787.0(5)	2569.58(5)
<i>D_c</i> (Mg m ⁻³)	1.388	1.335	1.325	1.289
<i>Z</i>	2	4	4	4
<i>T</i> (K)	250	120	150	173
<i>R_I</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0626	0.0375	0.0377	0.0362
<i>wR₂</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.1812	0.0867	0.0907	0.0963

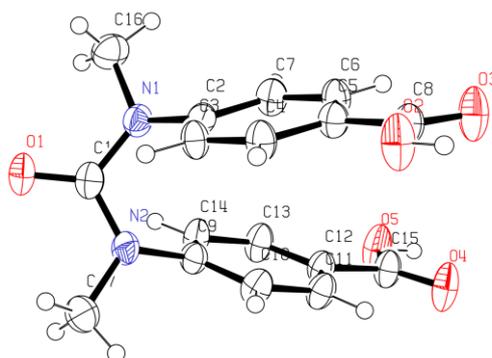


Figure 45. ORTEP diagram of crystal **1a**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 2. Distances (*d*) and angles (<) of intermolecular hydrogen bonds in the crystal **1a**.

Classical hydrogen bonds D--H...A ^{a, b}	<i>d</i> (D-H) Å	<i>d</i> (H...O) Å	<i>d</i> (D...A) Å	<(DHA) deg
O(2)--H(2)...O(4) #1	0.83	1.86	2.654(4)	159
O(5)--H(5)...O(3) #2	0.83	1.84	2.638(4)	161

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 1-x, -y, 1-z; #2 -x, -y, 1-z.

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

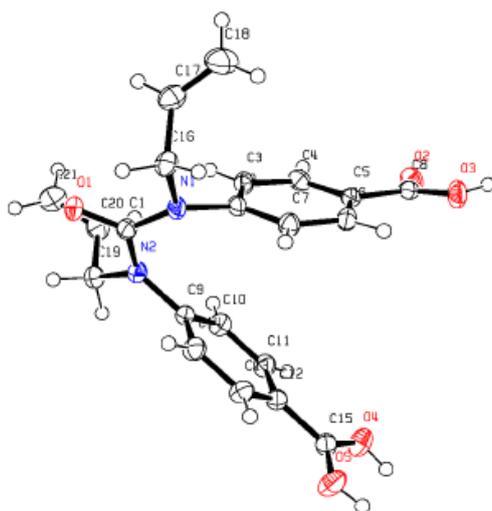


Figure 46. ORTEP diagram of crystal **1b**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size. The labels of hydrogen atoms are omitted for clarity. Disordered hydrogen atoms on carboxy groups are indicated.

Table 3. Distances (d) and angles (\angle) of intermolecular hydrogen bonds in the crystal **1b**.

Classical hydrogen bonds D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H})$ Å	$d(\text{H..O})$ Å	$d(\text{D..A})$ Å	$\angle(\text{DHA})$ deg
O(3)--H(3A)..O(1) #1	0.84	1.80	2.6245(14)	166
O(4)--H(4A)..O(5) #2	0.84	1.80	2.6288(15)	167
O(5)--H(5)..O(4) #2	0.84	1.80	2.6288(15)	167

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x, y, -1+z$; #2 $2-x, -y, -z$.

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

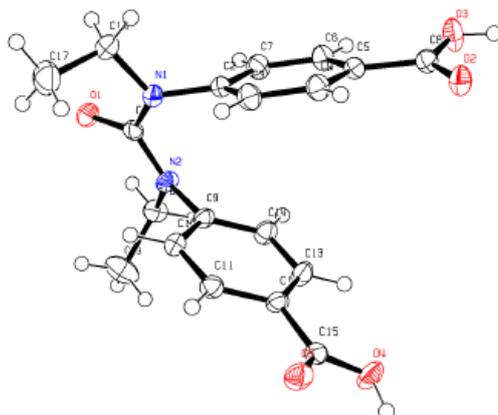


Figure 47. ORTEP diagram of crystal **1c**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size. The labels of hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table 4. Distances (d) and angles (\angle) of intermolecular hydrogen bonds in the crystal **1c**.

Classical hydrogen bonds D--H...A ^{a, b}	$d(\text{D--H})$ Å	$d(\text{H...O})$ Å	$d(\text{D...A})$ Å	$\angle(\text{DHA})$ deg
O(3)--H(3A)..O(2) #1	0.84	1.80	2.6363(15)	179
O(4)--H(4A)..O(1) #2	0.84	1.79	2.6199(13)	170

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 2-x, -y, -z; #2 x, y, -1+z.

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

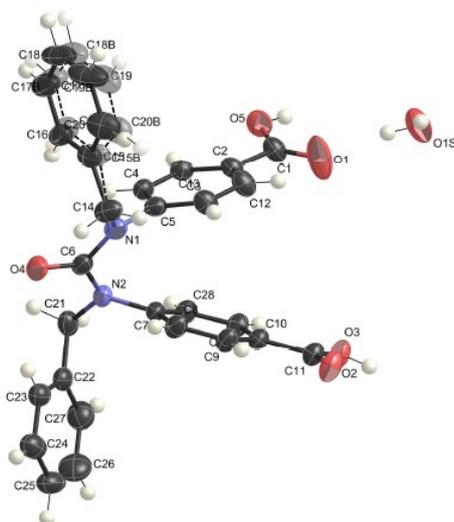


Figure 48. ORTEP diagram of crystal **1d (H₂O)**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size. The labels of hydrogen atoms are omitted for clarity. Disordered atoms which have minor occupancy are colored transparently.

Table 5. Distances (d) and angles (\angle) of intermolecular hydrogen bonds in the crystal **1d (H₂O)**.

Classical hydrogen bonds D--H...A ^a	$d(\text{D--H})$ Å	$d(\text{H...O})$ Å	$d(\text{D...A})$ Å	$\angle(\text{DHA})$ deg
O(1S)--H(1A) ^b ..O(1)	0.838(19)	1.890(19)	2.7062(18)	164.5(19)
O(1S)--H(1B) ^b ..O(4) #1	0.80(2)	1.96(2)	2.7376(15)	165.7(19)
O(3)--H(3) ^c ..O(2)#2	0.84	1.76	2.5908(13)	169
O(5)--H(5) ^c ..O(1S) #3	0.84	1.74	2.5724(14)	174

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 1/2+x, 3/2-y, -1/2+z; #2 2-x, 2-y, 2-z; #3 1-x, 2-y, 1-z.

^b The positions of hydrogen atoms were determined based on the electron density distribution.

^c The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

Table 6. Crystallographic data for complexes **1a·6-11**, **1c·6** with ureadicarboxylic acid and pyridyl derivatives.

compound	1a·6	1a·7	1a·8	1a·9
formula	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅ ·C ₁₀ H ₈ N ₂	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅ ·C ₁₂ H ₁₀ N ₂	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅ ·C ₂₄ H ₁₆ N ₂	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅ ·C ₁₁ H ₉ N ₃ O·2H ₂ O
Formula weight	328.32	510.54	660.71	563.56
crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 222 ₁
<i>a</i> (Å)	20.222(2)	21.787(2)	26.1395(11)	11.0981(3)
<i>b</i> (Å)	6.6626(7)	6.5789(7)	6.5865(3)	11.5988(3)
<i>c</i> (Å)	18.9969(19)	19.458(2)	19.0470(7)	21.6744(6)
<i>α</i> (°)	90°	90°	90°	90°
<i>β</i> (°)	114.0950(10)°	115.1360(10)°	101.757(3)°	90°
<i>γ</i> (°)	90°	90°	90°	90°
<i>V</i> (Å ³)	2336.4(4)	2524.8(5)	3210.5(2)	2790.03(13)
<i>D_c</i> (Mg m ⁻³)	1.377	1.343	1.363	1.342
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>T</i> (K)	173	200	173	173
<i>R_i</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0399	0.0448	0.0805	0.0592
<i>wR₂</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0981	0.1074	0.1688	0.1703

compound	1a·10	1c·6	1a·11·MeOH	1a·11·EtOH
formula	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅ ·C ₁₄ H ₈ N ₄ S ₂	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₅ ·C ₁₀ H ₈ N ₂	2(C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅) ·3(C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O) ·4(CH ₄ O)·9.5(H ₂ O)	2(C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅) ·3(C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O) ·3(C ₂ H ₆ O)·5.5(H ₂ O)
Formula weight	328.32	512.55	1598.65	1536.62
crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> (Å)	8.39040(10)	11.842(3)	22.746(3)	25.6980(4)
<i>b</i> (Å)	15.0050(2)	16.252(3)	31.072(4)	19.7165(4)
<i>c</i> (Å)	22.5231(3)	14.325(4)	25.140(4)	30.1786(6)
<i>α</i> (°)	90°	90°	90°	90
<i>β</i> (°)	96.4300(10)°	109.151(2)°	115.4750(10)°	90
<i>γ</i> (°)	90°	90°	90°	90
<i>V</i> (Å ³)	2817.77(6)	2604.2(11)	16041(4)	15290.7

D_c (Mg m ⁻³)	1.473	1.307	1.324	1.335
Z	4	4	4	8
T (K)	173	150	120	173
R_I [$I > 2\sigma(I)$]	0.0456	0.0469	0.0624	0.0630
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.1137	0.1062	0.1729	0.1801

compound	1a·11	1a·12	1a·13
formula	4(C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅) ·4(C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O)·4H ₂ O	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅ ·C ₄ H ₅ N ₃	2(C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅) ·2(C ₃ H ₆ N ₆)·H ₂ O
Formula weight	1117.39	423.43	924.91
crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a (Å)	13.5579(2)	10.677(3)	11.068(9)
b (Å)	15.7213(2)	11.126(3)	13.020(10)
c (Å)	27.4996(4)	19.175(5)	16.691(13)
α (°)	74.378(1)	73.158°(3)	108.279°(9)
β (°)	76.498(1)	82.120°(3)	104.061°(10)
γ (°)	70.901(1)	68.241°(3)	99.274°(10)
V (Å ³)	5265.73(13)	2023.8(9)	2141(3)
D_c (Mg m ⁻³)	1.410	1.390	1.435
Z	4	4	4
T (K)	173	173	173
R_I [$I > 2\sigma(I)$]	0.0566	0.0557	0.0623
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.1735	0.1307	0.1520

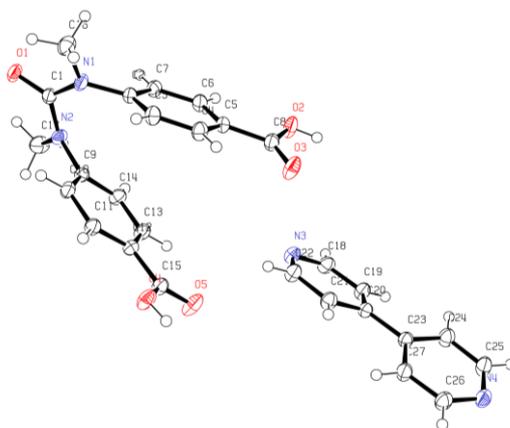


Figure 49. ORTEP diagram of crystal **1a·6**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

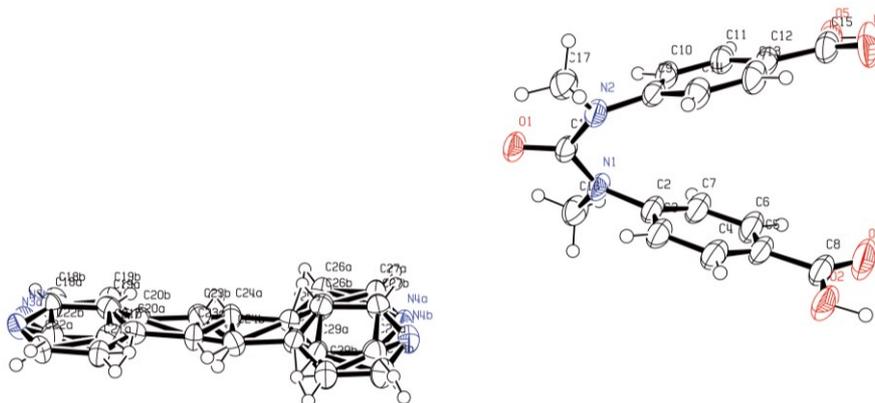
Table 7. Distances (d) and angles (\angle) of intermolecular hydrogen bonds in the crystal **1a·6**.

Classical hydrogen bonds D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H})$ Å	$d(\text{H..O})$ Å	$d(\text{D..A})$ Å	$\angle(\text{DHA})$ deg
O(2)--H(2)..N(4) #1	0.84	1.83	2.669(2)	176
O(4)--H(4)..N(3) #2	0.84	1.81	2.647(2)	172

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $1-x, -1/2+y, 1/2-z$; #2 $x, 1+y, z$.

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

**Figure 50.** ORTEP diagram of crystal **1a·7**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.**Table 8.** Distances (d) and angles (\angle) of intermolecular hydrogen bonds in the crystal **1a·7**.

Classical hydrogen bonds D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H})$ Å	$d(\text{H..O})$ Å	$d(\text{D..A})$ Å	$\angle(\text{DHA})$ deg
O(2)--H(2)..N(4b) #1	0.94(3)	1.73(3)	2.653(9)	165(2)
O(5)--H(5)..N(3b) #2	0.98(3)	1.76(3)	2.718(12)	167(3)

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $1-x, 1/2+y, 3/2-z$; #2 $1+x, -1+y, 1+z$.

^b The positions of hydrogen atoms were determined based on the electron density distribution.

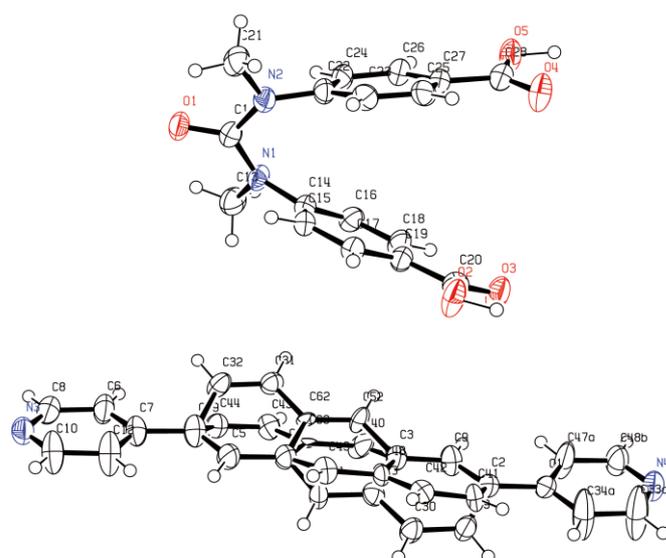


Figure 51. ORTEP diagram of crystal **1a·8**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 9. Distances (d) and angles (\angle) of intermolecular hydrogen bonds in the crystal **1a·8**.

Classical hydrogen bonds D--H...A ^{a, b}	$d(\text{D-H})$ Å	$d(\text{H...O})$ Å	$d(\text{D...A})$ Å	$\angle(\text{DHA})$ deg
O(2)--H(62)..N(4) #1	1.04(4)	1.63(4)	2.662(5)	176(5)
O(5)--H(63)..N(3) #2	1.06(6)	1.65(5)	2.665(5)	161(4)

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $2-x, -1/2+y, 3/2-z$; #2 $x, 1+y, 1+z$.

^b The positions of hydrogen atoms were determined based on the electron density distribution.

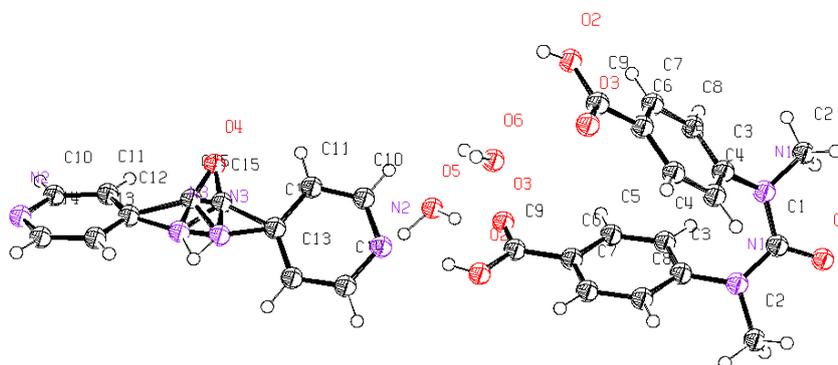


Figure 52. ORTEP diagram of crystal **1a·9 (H₂O)₂**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

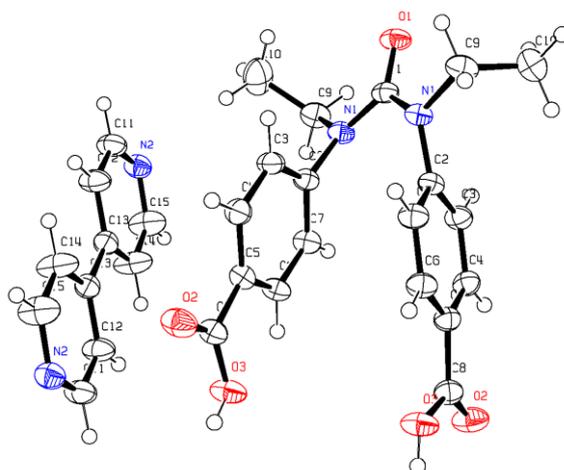


Figure 54. ORTEP diagram of cocrystal **1c•6**. Expanded structures are indicated in the model. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size. The labels of hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table 12. Distances (d) and angles (\angle) of intermolecular hydrogen bonds in the crystal **1c•6**.

Classical hydrogen bonds D--H...A ^{a,b}	$d(\text{D-H})$ Å	$d(\text{H...O})$ Å	$d(\text{D...A})$ Å	$\angle(\text{DHA})$ deg
O(3)--H(3)...N(2) #1	0.84	1.83	2.667(2)	175

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $1/2+x, 1/2+y, z$.

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

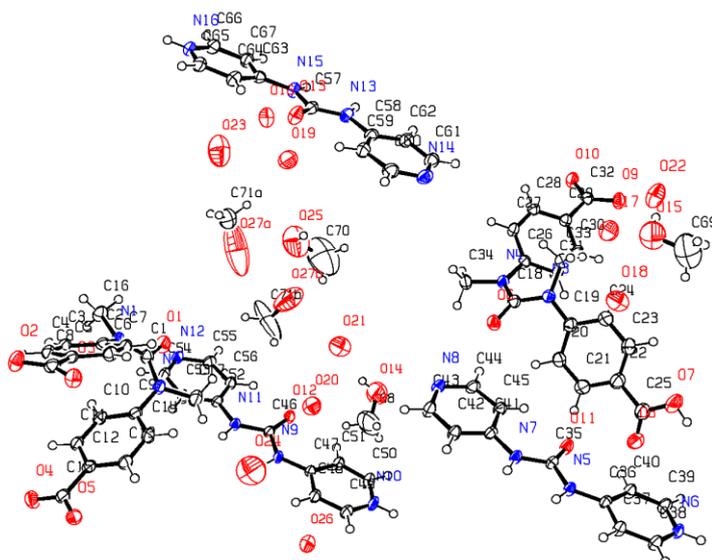


Figure 55. ORTEP diagram of cocrystal **1a₂•113•(MeOH)₄•(H₂O)_{9.5}**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size. The labels of hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table 13. Distances (*d*) and angles (<) of intermolecular hydrogen bonds in the crystal **1c•6**.

Classical hydrogen bonds D--H...A ^{a,b}	<i>d</i> (D-H) Å	<i>d</i> (H...O) Å	<i>d</i> (D...A) Å	<(DHA) deg
N(5)--H(5)..O(2) #1	0.88	1.80	2.654(3)	163
N(6)--H(6A)..N(8) #2	0.88	1.80	2.678(3)	177
O(7)--H(7A)..O(22) #3	0.84	1.82	2.638(4)	166
N(7)--H(7B)..O(3) #1	0.88	2.04	2.913(3)	170
N(9)--H(9)..O(9) #4	0.88	1.84	2.715(3)	170
N(10)--H(10A)..N(12) #2	0.88	1.77	2.646(3)	177
N(11)--H(11A)..O(10) #4	0.88	1.86	2.719(2)	165
N(13)--H(13A)..O(4) #5	0.88	1.89	2.766(3)	173
O(14)--H(14A)..O(24) #6	0.84	2.00	2.740(6)	146
N(15)--H(15)..O(5) #5	0.88	1.93	2.770(3)	160
O(15)--H(15A)..O(24) #7	0.84	1.96	2.770(5)	162
N(16)--H(16)..N(14) #8	0.88	1.88	2.763(3)	178
O(25)--H(25)..O(3) #5	0.84	1.90	2.736(5)	176

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 1-x, 1-y, 1-z; #2 -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; #3 -x, y, 1/2-z; #4 1/2+x, 1/2+y, z;

#5 3/2-x, -1/2+y, 3/2-z; #6 3/2-x, 1/2-y, 1-z; #7 -1/2+x, -1/2+y, z; #8 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

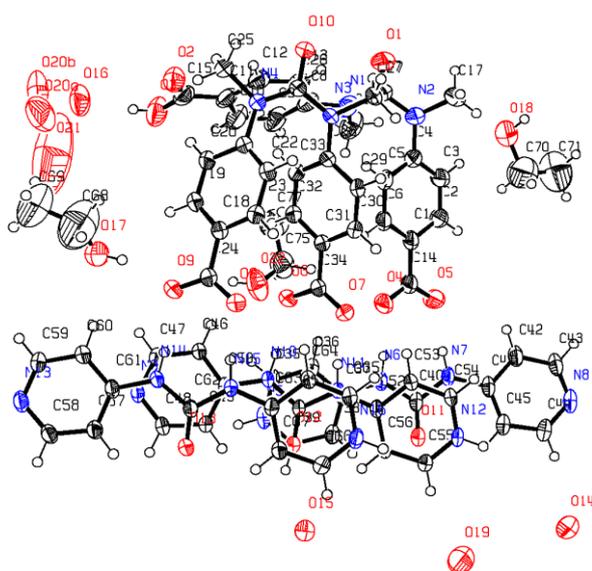


Figure 56. ORTEP diagram of cocrystal **1a₂•11b₃•(EtOH)₃•(H₂O)_{5.5}**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size. The labels of hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table 14. Distances (d) and angles (\angle) of intermolecular hydrogen bonds in the crystal **1a₂·11₃·(EtOH)₃·(H₂O)_{5.5}.**

Classical hydrogen bonds	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H..O})$	$d(\text{D..A})$	$\angle(\text{DHA})$
D--H..A ^{a, b}	Å	Å	Å	deg
O(3)--H(3A)..O(16)	0.84	1.75	2.571(4)	165
N(5)--H(5A)..N(8) #1	0.88	1.78	2.659(3)	172
N(6)--H(6A)..O(4)	0.88	1.88	2.757(3)	171
N(7)--H(7)..O(5)	0.88	1.87	2.727(3)	165
N(10)--H(10A)..O(6)	0.88	1.87	2.731(3)	165
N(11)--H(11)..O(7)	0.88	1.87	2.727(3)	165
N(12)--H(12A)..N(9) #2	0.88	1.84	2.703(3)	168
N(14)--H(14)..O(9)	0.88	2.00	2.876(3)	171
N(15)--H(15)..O(8)	0.88	1.86	2.719(3)	166
N(16)--H(16)..N(13) #2	0.88	1.86	2.736(3)	170
O(17)--H(17)..O(9)	0.84	1.96	2.775(3)	164
O(18)--H(18)..O(14) #3	0.84	1.91	2.744(4)	176
O(22)--H(22A)..O(14) #1	0.84	2.00	2.739(4)	145

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-1/2+x, y, 1/2-z$; #2 $1/2+x, y, 1/2-z$; #3 $x, 3/2-y, 1/2+z$

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

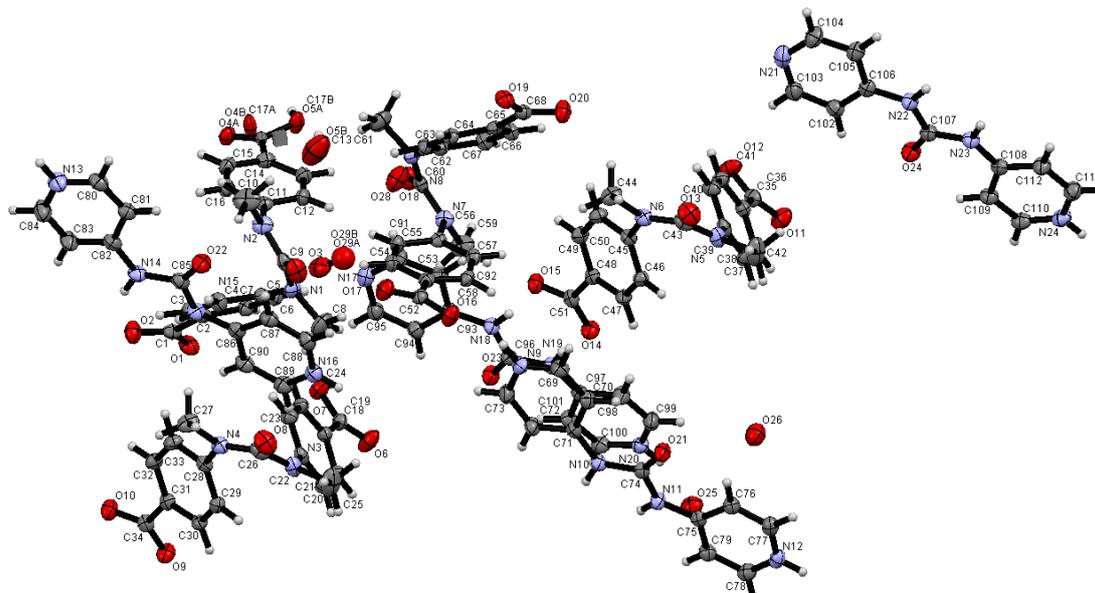


Figure 57. ORTEP diagram of cocrystal **1a·11·H₂O**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size. The labels of hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table 15. Distances (*d*) and angles (<) of intermolecular hydrogen bonds in the crystal **1a**·**11**·**H₂O**.

Classical hydrogen bonds D--H..A ^{a, b}	<i>d</i> (D-H) Å	<i>d</i> (H..O) Å	<i>d</i> (D..A) Å	<(DHA) deg
O(5A)--H(5A)..O(12) #1	0.84	1.71	2.529(2)	164
O(7)--H(7A)..O(16) #2	0.84	1.72	2.5569(18)	171
O(7)--H(7A)..O(17) #2	0.88	2.54	3.0194(19)	117
N(10)--H(10)..O(19) #3	0.88	1.82	2.695(2)	170
N(11)--H(11)..O(20) #3	0.88	1.88	2.753(2)	173
N(12)--H(12A)..O(6) #4	0.88	1.90	2.738(2)	159
N(13)--H(13A)..O(4A) #5	0.88	1.83	2.619(3)	148
N(14)--H(14)..O(1) #6	0.88	1.81	2.671(2)	167
N(15)--H(15A)..O(2) #6	0.88	1.93	2.807(2)	176
N(16)--H(16A)..O(11) #7	0.88	1.84	2.691(2)	164
N(22)--H(22)..O(10) #8	0.88	1.87	2.743(2)	170
N(23)--H(23A)..O(9) #8	0.88	1.84	2.715(2)	171
N(24) --H(24A) ..O(29A) #9	0.88	1.86	2.695(3)	157
C(69) --H(69) ..O(23) #10	0.95	2.26	3.155(2)	157
C(72) --H(72) ..O(19) #3	0.95	2.54	3.255(3)	132
C(77) --H(77) ..O(5A) #7	0.95	2.40	3.194(3)	141
C(78) --H(78) ..O(13) #3	0.95	2.28	3.131(3)	149
C(80) --H(80) ..O(24) #11	0.95	2.21	3.093(3)	155
C(83) --H(83) ..O(1) #6	0.95	2.46	3.189(3)	133
C(100)--H(100) ..O(21) #2	0.95	2.31	3.236(2)	166
C(105)--H(105) ..O(10) #8	0.95	2.56	3.278(2)	132
C(110)--H(110) ..O(22) #9	0.95	2.40	3.337(3)	168
C(111)--H(111) ..O(28) #9	0.95	2.55	3.414(3)	151
C(112)--H(112) ..O(4A) #12	0.95	2.56	3.011(3)	110
C(112)--H(112) ..O(9) #8	0.95	2.54	3.267(3)	134

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,2-y,1-z; #2 x,1+y,z; #3 1+x,y,z; #4 2-x,1-y,1-z; #5 -x,2-y,-z; #6 1-x,2-y,-z; #7 1-x,1-y,1-z;
#8 -1+x,-1+y,1+z; #9 x,y,1+z; #10 x,-1+y,z; #11 x,y,-1+z; #12 x,-1+y,1+z

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

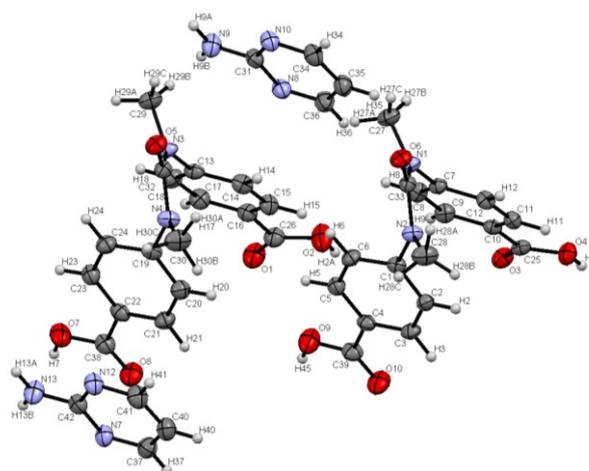


Figure 58. ORTEP diagram of crystal **1a·12**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 16. Distances (d) and angles (\angle) of intermolecular hydrogen bonds in the cocrystal **1a·12**.

Classical hydrogen bonds D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H})$ Å	$d(\text{H..A})$ Å	$d(\text{D..A})$ Å	$\angle(\text{DHA})$ deg
O(2)--H(2A)..N(12) #1	0.84	1.84	2.641(3)	159
O(4)--H(4)..N(10) #2	0.84	1.86	2.669(3)	161
O(7)--H(7)..N(8) #3	0.84	1.87	2.694(3)	167
N(9)--H(9A)..O(3) #4	0.88	2.11	2.967(3)	163
N(9)--H(9B)..O(8) #3	0.88	2.10	2.965(3)	167
N(13)--H(13A)..O(1) #5	0.88	2.06	2.898(3)	160
N(13)--H(13B)..O(10) #6	0.88	2.05	2.918(3)	169
O(9)--H(45)..N(7) #6	0.98(3)	1.67(3)	2.646(3)	175(3)
CH/O interactions D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H})$ Å	$d(\text{H..O})$ Å	$d(\text{D..A})$ Å	$\angle(\text{DHA})$ deg
C(3)--H(3)..O(5) #2	0.95	2.48	3.385(3)	159
C(6)--H(6)..O(6) #7	0.95	2.38	3.323(3)	170
C(12)--H(12)..O(5) #7	0.95	2.48	3.427(3)	172
C(14)--H(14)..O(6) #7	0.95	2.50	3.442(3)	169
C(27)--H(27C)..O(6)	0.98	2.39	2.768(3)	102
C28(13)--H(28A)..O(6)	0.98	2.35	2.772(3)	105
C(29)--H(29A)..O(10) #4	0.98	2.49	3.328(3)	144
C(29)--H(29C)..O(5)	0.98	2.38	2.755(3)	102
C(30)--H(30B)..O(3) #5	0.98	2.47	3.317(4)	145

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -1+x,y,z; #2 -1+x, 1+y, z; #3 1-x,1-y,-z; #4 1+x,-1+y,z; #5 1+x,y,z; #6 1-x,2-y,-z;
#7 1-x,1-y,1-z.

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

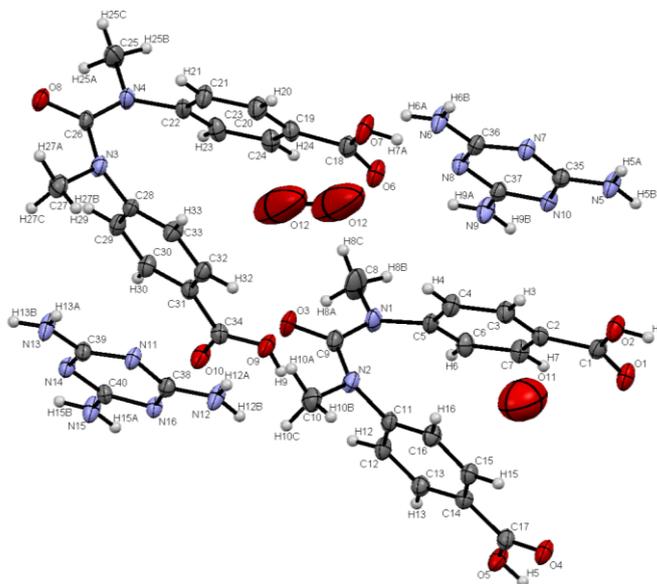


Figure 59. ORTEP diagram of crystal **1a·13·1/2H₂O**. Ellipsoids are drawn at the 50 % probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 17. Distances (*d*) and angles (<) of intermolecular hydrogen bonds in the cocrystal **1·3·1/2H₂O**.

Classical hydrogen bonds D--H..A ^{a, b}	<i>d</i> (D-H) Å	<i>d</i> (H..A) Å	<i>d</i> (D..A) Å	<(DHA) deg
O(2)--H(2)..N(14) #1	0.84	1.84	2.655(4)	163
O(5)--H(5)..N(10) #2	0.84	1.79	2.612(4)	167
N(5)--H(5A)..O(8) #1	0.88	2.45	3.130(4)	134
N(5)--H(5B)..O(5) #2	0.88	2.59	3.245(4)	132
N(6)--H(6A)..O(3) #3	0.88	2.37	2.985(4)	128
N(6)--H(6B)..N(11) #3	0.88	2.21	3.036(4)	156
O(7)--H(7A)..N(8)	0.84	1.82	2.637(4)	165
O(9)--H(9)..N(16) #4	0.84	1.85	2.675(4)	167
N(9)--H(9A)..O(6)	0.88	2.12	2.984(4)	166
N(9)--H(9B)..O(4) #2	0.88	2.13	2.989(4)	166
N(12)--H(12A)..O(3)	0.88	2.29	2.990(4)	137
N(12)--H(12B)..O(10) #4	0.88	1.95	2.816(4)	169

N(13)--H(13A)..N(7) #3	0.88	2.18	2.993(4)	153
N(13)--H(13B)..O(8) #5	0.88	2.39	2.998(4)	127
N(15)--H(15B)..O(1) #6	0.88	2.04	2.903(4)	168

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,y,1+z; #2 2-x,2-y,2-z; #3 1-x,1-y,1-z; #4 2-x,2-y,1-z; #5 1-x,1-y,-z; #6 x,y,-1+z.

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

Table 18. Crystallographic data for ureadicarboxylic acid **2** and its complexes **2•6-7** with pyridyl derivatives.

compound	2	2•6	2•7	2•8
formula	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅ • C ₁₀ H ₈ N ₂ •3H ₂ O	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅ • C ₁₂ H ₁₀ N ₂	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅ • C ₂₄ H ₁₆ H ₂
crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
space group	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	8.7385(6)	19.489(3)	10.8373(11)	7.3667(7)
<i>b</i> (Å)	14.9729(11)	9.2758(12)	13.6735(14)	12.4342(12)
<i>c</i> (Å)	12.6024(9)	14.632(2)	16.8579(17)	35.712(3)
<i>α</i> (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> (°)	102.1520(10)	90.964(2)	95.2820(10)	93.8750(10)
<i>γ</i> (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	1612.0(2)	2644.8(6)	2487.5(4)	3263.8(5)
<i>D_c</i> (Mg m ⁻³)	1.353	1.337	1.363	1.345
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>T</i> (K)	173	173	173	173
<i>R_i</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0464	0.073	0.0390	0.0559
<i>wR₂</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.1120	0.1946	0.1048	0.1601

2•14• MeOH	2•14
C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅ •	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₅ •
C ₁₆ H ₁₂ N ₂ •MeOH	C ₁₆ H ₁₂ N ₂
Orthorhombic	Monoclinic
<i>Pna2₁</i>	<i>C2/c</i>
27.693(2)	7.5910(10)
6.5838(5)	15.3606(2)
16.1466(12)	23.5185(3)

90.00	90.00
90.00	90.72
90.00	90.00
2943.9(4)	2723.34(6)
1.337	1.367
4	4
173	173
0.0447	0.0345
0.1219	0.0979

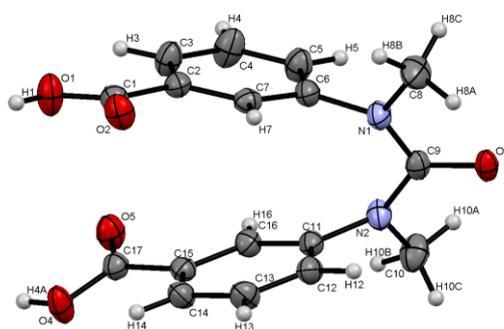


Figure 60. ORTEP diagram of crystal **2**. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 19. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds and intermolecular interactions in the crystal **2**.

D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H..A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D..A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
O(1)--H(1)..O(3) #1	0.84	1.81	2.6462(18)	178
O(4)--H(4A)..O(3) #2	0.84	1.83	2.6641(19)	169
C(5)--H(5)..O(2) #3	0.95	2.38	3.301(2)	164
C(10)--H(10B)..O(2) #4	0.98	2.53	3.508(2)	175
C(12)--H(12)..O(5) #5	0.95	2.55	3.496(2)	171
C--H..Cg	$d(\text{H..Cg}) / \text{\AA}$	$d(\text{C..Cg}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{CHCg}) / \text{deg}$	
C(8)--H(8B)..Cg(2) #6 ^c	2.99	3.881(2)	152	

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$; #2 $1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; #3 $1/2-x, -1/2+y, 3/2-z$; #4 $1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$;
#5 $-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$; #6 $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$.

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

^c A centroid of 6-membered ring: C(11)-C(12)-C(13)-C(14)-C(15)-C(16)

Refinement. The positions of hydrogen atoms included in the water molecules were not calculated.

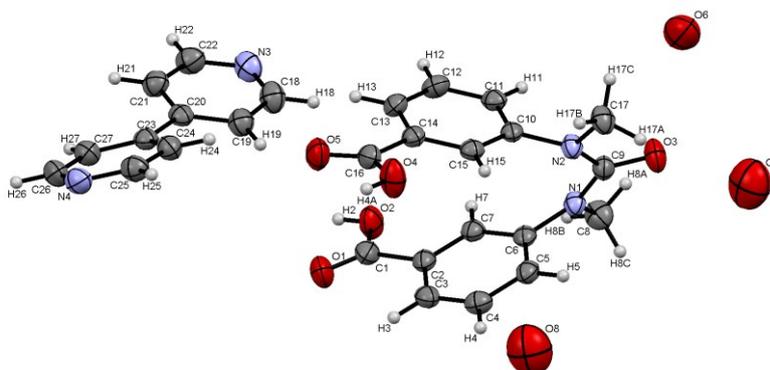


Figure 61. ORTEP diagram of crystal $2 \cdot 6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 20. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds and intermolecular interactions in the crystal $2 \cdot 6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$.

D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H..A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D..A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
O(2)--H(2)..N(4) #1	0.84	1.78	2.607(3)	170
O(4)--H(4A)..N(3) #2	0.84	1.79	2.617(3)	168
C(4)--H(4)..O(8)	0.95	2.43	3.260(5)	146
C(21)--H(21)..O(1) #1	0.95	2.54	3.454(3)	161
C--H..Cg	$d(\text{H..Cg}) / \text{\AA}$		$d(\text{C..Cg}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{CHCg}) / \text{deg}$
C(8)--H(8C)..Cg(2) #3 ^c	2.97		3.664(3)	129
C(13)--H(13)..Cg(1) #4 ^d	2.90		3.301(3)	107

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 2-x, 1/2+y, 1/2-z; #2 x, -1+y, z; #3 x, 3/2-y, 1/2+z; #4 x, 3/2-y, -1/2+z.

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

^c A centroid of 6-membered ring: C(10)-C(11)-C(12)-C(13)-C(14)-C(15)

^d A centroid of 6-membered ring: C(2)-C(3)-C(4)-C(5)-C(6)-C(7)

Refinement. The molecular structure of **2** involves an axis of C_2 symmetry. The molecular structure of **7** involves an inversion center.

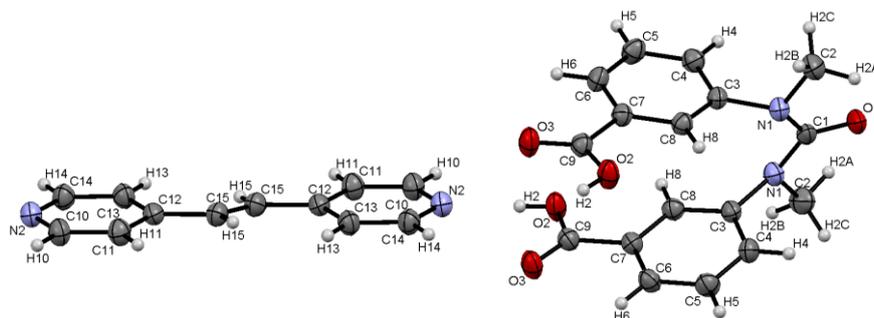


Figure 62. ORTEP diagram of crystal **2·7**. Expanded structures are indicated in the model. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 21. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds in the crystal **2·7**.

D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H..A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D..A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
O(2)--H(2)..N(2)	0.84	1.81	2.6466(14)	178
C(4)--H(4)..O(3) #1	0.95	2.43	3.3303(16)	157
C(14)--H(14)..O(3)	0.95	2.48	3.1452(17)	127

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$

^b The positions of hydrogen atoms were determined based on the electron density distribution.

Refinement. The molecular structure of **2** involves an axis of C_2 symmetry. The molecular structure of **8** involves an inversion center.

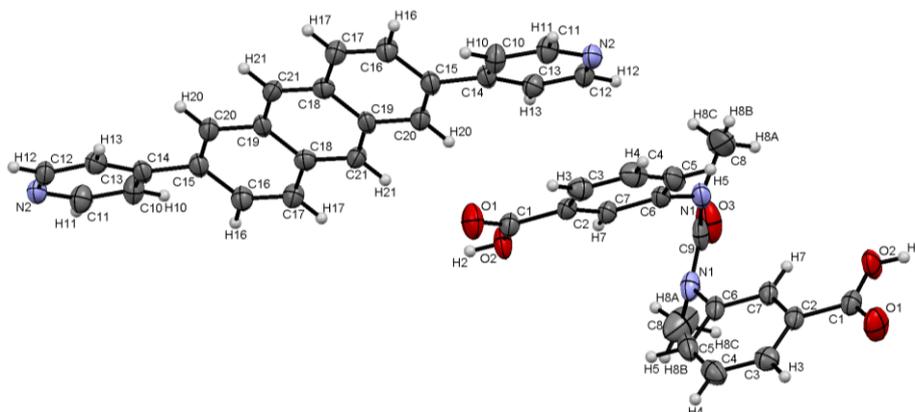


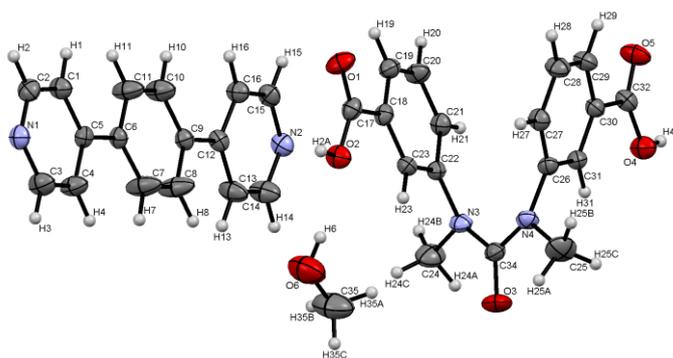
Figure 63. ORTEP diagram of crystal **2·8**. Expanded structures are indicated in the model. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 22. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds in the crystal **2·8**.

D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H..A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D..A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
O(2)--H(2)..N(2) #1	0.84	1.79	2.622(2)	171
C(7)--H(7)..O(2)	0.95	2.40	2.727(3)	100

^a The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

^b Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 1+x, y, z.

**Figure 64.** ORTEP diagram of crystal **2·14·MeOH**. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.**Table 23.** Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds and intermolecular interactions in the crystal **2·14·MeOH**.

D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H..A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D..A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
O(2)--H(2A)..N(2) #1	0.84	1.70	2.538(3)	175
O(4)--H(4A)..N(1) #2	0.84	1.74	2.573(3)	172
O(6)--H(6)..O(2)	0.84	1.99	2.808(3)	163
C(4)--H(4)..O(3) #3	0.95	2.43	3.300(3)	153
C(7)--H(7)..O(3) #3	0.95	2.57	3.480(4)	161
C(13)--H(13)..O(3) #4	0.95	2.52	3.175(3)	127
C(19)--H(19)..O(5) #5	0.95	2.49	3.328(3)	148
C(29)--H(29)..O(1) #6	0.95	2.56	3.360(3)	142
Cg(I)..Cg(J)	Cg(I)..Cg(J) / \AA^c	Cg(I)..Perp / \AA^d	Cg(J)..Prep / \AA^e	
Cg(1) ^f ..Cg(4) ^g #7	3.8760(15)	3.3301(10)	-3.5186(11)	
Cg(2) ^h ..Cg(3) ⁱ #8	3.9670(15)	-3.2749(10)	3.6163(10)	
Cg(3)..Cg(5) ^j #7	3.8118(15)	-3.5473(10)	3.5693(12)	
Cg(4)..Cg(5) #9	3.7920(16)	3.5083(11)	3.5855(12)	

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x, -2+y, z$; #2 $x, 1+y, 1+z$; #3 $1-x, 1-y, -1/2+z$; #4 $1-x, 2-y, -1/2+z$; #5 $1/2-x, -1/2+y, -1/2+z$;
 #6 $1/2-x, 1/2+y, 1/2+z$; #7 $x, -1+y, z$; #8 $x, y, 1+z$; #9 $x, 1+y, z$.

^b The positions of hydrogen atoms were determined based on the electron density distribution.

^cDistance between ring centroids.

^dPerpendicular distance of Cg(I) on ring J.

^e Perpendicular distance of Cg(J) on ring I.

^f A centroid of 6-membered ring: C(18)-C(19)-C(20)-C(21)-C(22)-C(23)

^g A centroid of 6-membered ring: N(2)-C(14)-C(13)-C(12)-C(16)-C(15)

^h A centroid of 6-membered ring: C(26)-C(27)-C(28)-C(29)-C(30)-C(3)

ⁱ A centroid of 6-membered ring: N(1)-C(2)-C(1)-C(5)-C(4)-C(3)

^j A centroid of 6-membered ring: C(6)-C(7)-C(8)-C(9)-C(10)-C(11)

Refinement. The molecular structure of **2** involves an axis of C_2 symmetry. The molecular structure of **14** involves an inversion center.

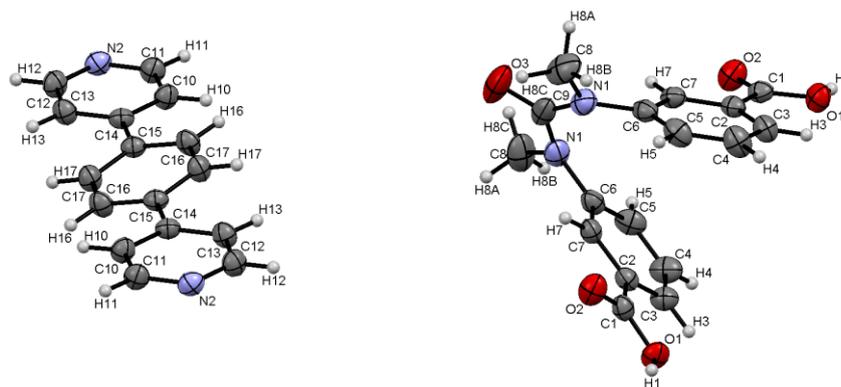


Figure 65. ORTEP diagram of crystal **2·14**. Expanded structures are indicated in the model. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 24. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds and intermolecular interactions in the crystal **2·14**.

D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H..A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D..A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
O(1)--H(1)..N(2) #1	0.84	1.81	2.6373(12)	167
C(8)--H(8A)..O(1) #2	0.98	2.58	3.4569(18)	148
C(10)--H(10)..O(2) #2	0.95	2.50	3.4486(14)	174
C(16)--H(16)..O(2) #2	0.95	2.56	3.4272(15)	151
C--H..Cg	$d(\text{H..Cg}) / \text{\AA}$		$d(\text{C..Cg}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{CHCg}) / \text{deg}$
C(3)--H(3)..Cg(2) #3 ^c	2.91		3.5115(13)	123

^a The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

^b Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-1+x, -1+y, z$; #2 $1/2+y, 1/2+y, z$; #3 $x, -1+y, z$.

^c A centroid of 6-membered ring: N(2)-C(11)-C(10)-C(14)-C(13)-C(12)

2 - 7 参考文献

- (1) (a) Hill, J. D.; Mio, J. M.; Prince, B. R.; Hughes, S. T.; Moore, S. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893-4011; (b) Huc, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 17-29; (c) Stone, T. M.; Heemstra, M. J.; Moore, S. J. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 11-20; (d) Li, Z.-T.; Hou, J.-L.; Li, C. Yi. H.-P. *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 1766-1778; (e) Smaldone, A. R.; Moore, S. J. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2650-2657; (f) Juwarker, H.; Suk, J.; Jeong, K.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3316-3325; (g) Yashima, E.; Maeda, K.; Iida, H.; Furusho, Y.; Nagai, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6102-6211; (h) Saraogi, I.; Hamilton, D. A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1726-1743; (i) Fischer, L.; Guichard, G. *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, *8*, 3101-3117; (j) Zhao, X.; Li, Z.-T. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1601-1616; (k) Guichard, G. Hic, I. *Chem. Commun* 並べる. **2011**, *47*, 5933-5941; (l) Roy, A.; Prabhakaran, P.; Baruahac, K. P.; Sanjayan, J. G. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11593-11611; (m) Yamato, K.; Kline, M.; Gong, B. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 12142-12158; (n) Zhang, D.-W.; Zhao, X.; Hou, J.-L.; Li, Z.-T. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5271-5316.
- (2) Sinkeldam, W. R.; Hoeben, M. J. F.; Pouderoijen, J. M.; Cat, D. I.; Zhang, J.; Furukawa, S.; Feyter, D. S.; Vekemans, M. J. A. J.; Meijer, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 50, 16113-16121.
- (3) Berl, V.; Huc, I.; Khoury, G. R.; Krische, J. M.; Lehn, J.-M. *Nature* **2000**, *407*, 720-723.
- (4) Nelson, C. J.; Saven, G. J.; Moore, S. J.; Wolynes G. P.; *Science* **1997**, *277*, 1793-1796.
- (5) (a) Yamaguchi, K. Matsumura, G. Kagechika, H. Azumaya, I. Ito, Y. Itai A. Shudo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5474.; (b) Tanatani, A. Yamaguchi, K. Azumaya, I. Fukutomi, R. Shudo, K. Kagechika, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 26, 6433.; (c) Frederik, C. K.; Mikkil, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7511-7518; (d) Masu, H. Sakai, M. Kishikawa, K. Yamamoto, M. Yamaguchi, K. Kohmoto, S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4, 1423.; (e) Tanatani, A.; Yokoyama, A.; Azumaya, I.; Takakura, Y.; Mitsui, C.; Motoo, S.; Uchiyama, M.; Muranaka, A.; Kobayashi, N.; Yokozawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 23, 8553.; (f) Xiao, L.; Chuanlang, Z.; Yaobing, W.; Jiannian, Y. *Chem. Commun.* **2008**, *21*, 2444.; (g) Katagiri, K. Ikeda, T. Tominaga, M. Masu, H. Azumaya, I. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 5, 2291.
- (6) Zeidan, A. T.; Wang, Q.; Fiebig, T.; Lewis, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9848-9849.
- (7) Masu, H.; Mizutani, I.; Kato, T.; Azumaya, I.; Yamaguchi, K.; Kishikawa, K.; Kohmoto, S.; *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8037-8044.
- (8) Ivasenko, O.; Perepichka, F. D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 191-206.
- (9) (a) Bielawski, C.; Chen, Y.-S.; Zhang, P.; Prest, P.-J.; Moore, S. J. *Chem. Commun.* **1998**, 1313.; (b) Du, M.; Zhang, Z.-H.; Zhao, X.-J. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1199-1208; (c) Venkataramanan, B.; Ning, Z. Vittal, J. J.; Valiyaveettil, S. *CrystEngComm*, **2005**, *7*, 16, 108-112; (d) Bhogala, R. B.; Basavoju, S.; Nangia, A. *CrystEngComm*, **2005**, *7*, 551-562; (e) Men, Y.-B.; Sun, J.; Huang, Z.-T.; Zheng, Q.-Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2873-2876; (f) Lemmerer, A.; Bernstein, J.;

- Kahlenberg, V. *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 2856-2864.
- (10) Sekiya, R.; Nishikiori, S.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16587-16600.
- (11) Yang, J.; Dewal, B. M.; Profeta, Jr., S.; Smith, M. D.; Li, Y.; Shimizu, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 612.
- (12) Miyake, Y.; Hosoda, A.; Takagaki, M.; Nomura, E.; Taniguchi, H. *Chem. Commun.*, **2002**, 132.
- (13) Kim, T. H.; Kim, G. D.; Lee, M.; Lee, S. T. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1667-1672.
- (14) MacGillivray, L. R., *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3311-3317.
- (15) Kohmoto, S.; Kuroda, Y.; Kishikawa, K.; Masu, H.; Azumaya, I. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 12, 5017-5020.
- (16) Clayden, J.; Hennecke, U.; Vincent, A. M.; Hillier, H. I.; Helliwell, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 15056-15064.
- (17) (a) Hisamatsu, S.; Masu, H.; Azumaya, I.; Takahashi, M.; Kishikawa, K.; Kohmoto, S. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1453-1457; (b) Hisamatsu, S.; Masu, H.; Azumaya, I.; Takahashi, M.; Kishikawa, K.; Kohmoto, S. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5387-5395; (c) Hisamatsu, S.; Masu, H.; Takahashi, M.; Kishikawa, K.; Kohmoto, S. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3903-3906; (d) Hisamatsu, S.; Masu, H.; Takahashi, M.; Kishikawa, K.; Kohmoto, S. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 6, 2327-2334.
- (18) (a) Kramer, R.; Lehn, J.-M.; DeCian, A.; Fischer, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 703-706; (b) Gulik-Krzywicki, T.; Fouquey, C.; Lehn, J.-M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **1993**, *90*, 163-176; (c) Lavender, E. S.; Ferguson, G.; Glidewell, C. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, *55*, 430-432; (d) Dapporto, P.; Paoli, P.; Roelens, S. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4930-4933.
- (19) Adarsh, N. N.; Kumar, K. D.; Dastidar, P. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7386.
- (20) (a) Kreuer, K.-D.; Paddison, J. S.; Spohr, E.; Schuster, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4637-4678; (b) Cao, Z.; Peng, Y.; Yan, T.; Li, S.; Li, A.; Voth, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11395-11397.
- (21) Agre, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4278-4290.
- (22) (a) Sreenivasulu, B.; Vittal, J. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5769-5772; (b) Barbour, J. L.; G. Orr, W. Atwood, L. J. *Nature* **1998**, *393*, 671-673; (c) Dai, F. He, H.; Sun, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14064-14065; (d) Lakshminarayanan, S. P.; Suresh, E.; Ghosh, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13132-13133.
- (23) Su, Y.-S.; Chen, C.-F. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1888-1891.

3 ペア型分子配列による固体発光制御

3 - 1 緒言

固体状態で発光性を示す有機発光材料の研究は、有機発光ダイオードや有機フォトニクス、光電子素子等への応用が期待され、近年注目を集めている。しかしながら、固体状態における発光は、その分子の配列や重なりに大きく影響を受ける。積層化した分子間でのエネルギー移動等が起こり、その結果、室温下では発光強度の低下や発光自体が起こらない自己消光が生じる。

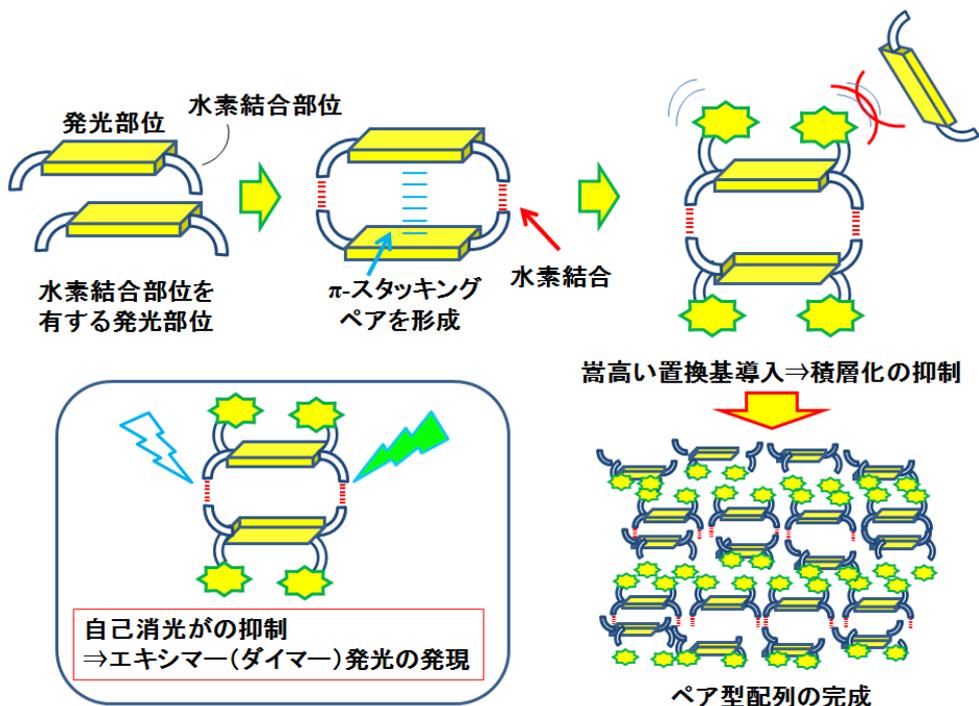
そこで、積層化を防ぐために嵩高い置換基やねじれ構造を導入した分子等が報告されている¹。こうした分子では固体状態でも、分子間で積層化しないため、自己消光が起こりにくく、強いモノマー発光を示す。しかしながら、上記の考え方に基づく分子設計では、ダイマー発光やエキシマー発光を示す例はほとんど報告されていない。積層化に伴い、自己消光を起こしやすいダイマー（エキシマー）発光の発光効率は悪い傾向にある。このため、ダイマー（エキシマー）発光は注目されず、あまり研究されていない。しかしながら、ダイマー（エキシマー）発光は、一般的にモノマー発光よりもストークシフトが大きく、長波長側に観測されるため、発光材料としての応用が期待できる²。最近では、ポリマー中で、発光性部位を嵩高い部位により積層化を調節し、効率良くエキシマー発光を発現させた例が報告されている³。また金属錯体を利用して、結晶中での発光性分子の配列制御により、発光波長を調節した系もある⁴。さらに水素結合を利用し、アントラセン環をペア型に配列させた系では、疑似結晶多形を発現し、ペア中のアントラセン環同士の重なり具合により、発光の成分であるモノマー発光とエキシマー発光の割合が変動する事が報告されている⁵。一般的に発光性分子は、溶液中などの分散状態においてモノマー発光を示すが、固体の様な凝集状態ではエネルギー失活により、自己消光を起こす事が多い。しかしながら、逆に溶液中の様な分散状態では発光を示さず、固体等の凝集状態でのみ発光を示す性質（AIE 特性）や分散状態で弱い発光を示すが、凝集状態では、発光強度が増加する性質（AIEE 特性）も注目されている⁶。この性質は新しいプローブ材料等への応用が期待される。

本研究では、古くから高い発光性や光機能特性を有する事で知られるアントラセンに注目した。アントラセン誘導体は発光材料として数多くの研究がなされている⁷。アントラセンもまた室温下、固体状態では、自己消光により、ダイマー（エキシマー）発光しない事が知られている。このため、効率的なダイマー（エキシマー）発光を実現するためには、分子配列を制御し、自己消光を抑制する必要がある。このような観点から、本研究では、アントラセン誘導体の固体状態での分子の配列や重なりを制御する事により、ダイマー（エキシマー）発光を発現させる事を目指した。

3 - 2 分子設計

本研究では、アントラセン誘導体を用いて、固体状態で、ダイマー（エキシマー）発光させる事を目指した。アントラセンも前述のように固体状態で、分子の積層化により、分子間でのエネルギー失活（自己消光）を起こす。そのため、ダイマー（エキシマー）発光を発現させるためには、水素結合や分子間相互作用を利用し、固体（結晶）状態での分子の配列を制御する事が必要である。こうした事から、次のような戦略で分子間での自己消光を抑制し、固体（結晶）状態でのダイマー（エキシマー）発光を発現させる事を考案した（図1）。（1）置換基による水素結合やアントラセン環同士の π - π 相互作用により、2つのアントラセン環をペア型に配列させる。（2）作製したペアの上下に嵩高い置換基を導入する。

これにより、積層化による自己消光を防ぎ、エキシマー発光を発現させる。過去に Lewis らは芳香族ジアミド誘導体を水素結合により、芳香環部位を平行に配列させる試みを報告している⁸。報告された水素結合様式を図2aに示す。芳香族ジアミド誘導体は水素結合により、梯子状に一次元的に配列する。芳香環同士の距離は 5\AA であり、これは π - π スタッキング距離よりも長く、芳香環同士は離れた位置にある。そのため、芳香環同士の相互作用は弱いと考えられる。そこで本研究では、上記の条件を満たし、より芳香環同士の相互作用を促進するために、芳香環同士が効率よくスタッキングする事を考案した。Lewis らが水素結合部位をととして用いたアミド基に換えて、カルバメート基とエステル基の2種類の水素結合部位を採用した。これにより、水素結合部位でペアに形成に関わる原子数は5個から4個に減る事になり、芳香環同士の距離も 3.5\AA と短くなり、スタッキングによる相互作用



用が可能となる (図 2b)。設計したカルバメート基とエステル基を有する系では、カルバメート基は水素結合ドナーおよびアクセプターの両者として働く事が可能であり、エステル基は水素結合のアクセプターとしてのみ働く。カルバメート基同士の報告されている水素結合様式を図 3 に示す⁹。これより、水素結合様式が直線型であっても、ダイマー型であっても連続的な水素結合ネットワークを構築する。従って、本研究の目的であるペアを造り、

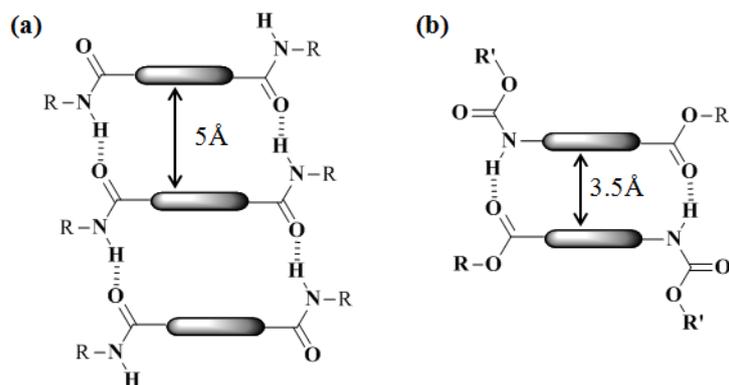


図 2. 芳香族ジアミド誘導体と芳香族カルバメート誘導体, (a) ジアミド体の水素結合様式, (b) カルバメート - エステルの水素結合様式.

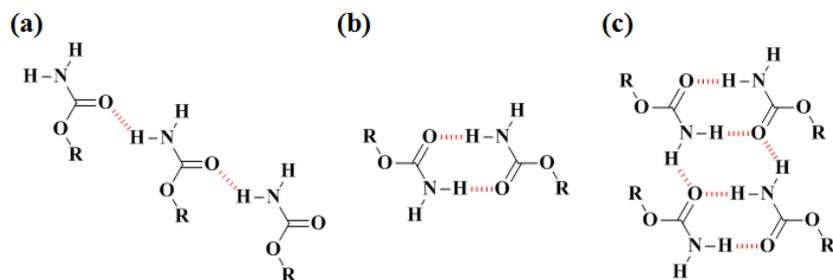


図 3. カルバメート誘導体の水素結合様式, (a) 直線状連続体, (b) 環状 2 量体, (c) 鎖状連続体.

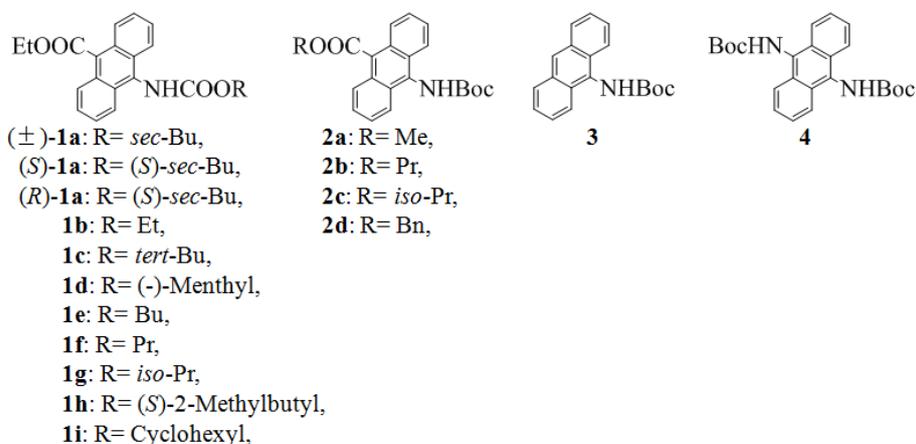


図 4. アントラセンカルバメート誘導体 **1a-i**, **2a-d**, **3**, **4**.

さらにそれらを他のペアから互いに引き離れた構造を構築するには、水素結合部位がカルバメート基だけでは、連続構造を作ってしまう適していない。しかし、水素結合のアクセプターとしてのみ働く、置換基をカルバメート基のひとつに置き換えれば、連続的な水素結合を切断し、ペア型に水素結合を形成すると考えられる。

そこで水素結合アクセプターとしてのみ働くエステル基を導入したアントラセンカルバメート誘導体として、**1a-i**と**2a-d**を設計した(図4)。また、カルバメート基のアルキル部位は嵩高い置換基部位としても働く。化合物**1a-i**はエステル基をEt基に固定して、カルバメート基の嵩高さの及ぼす効果を検討した。また**2a-d**はカルバメート基をBoc基に固定し、エステル基による影響を調べた。参照化合物として、**3**および**4**を合成した。化合物**3**からは、エステル基の有無についての影響を調査し、化合物**4**からは、カルバメート基とエステル基の違いについて考察した。

化合物**1a-i**, **2a-d**および**4**はカルバメート基とエステル基の立体的位置関係から、*syn*-型

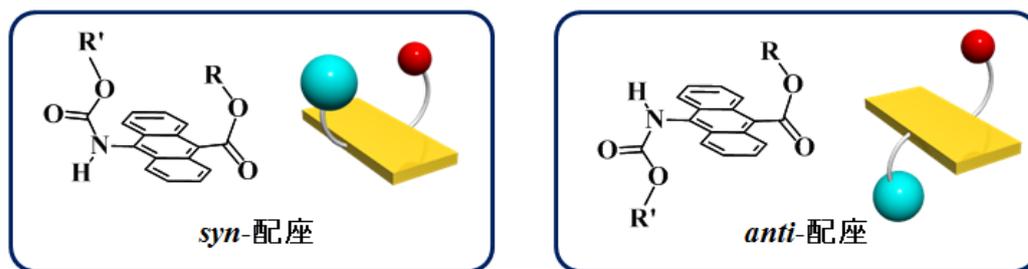


図5. 化合物**1a-i**, **2a-d**, **4**のとり得る配座.

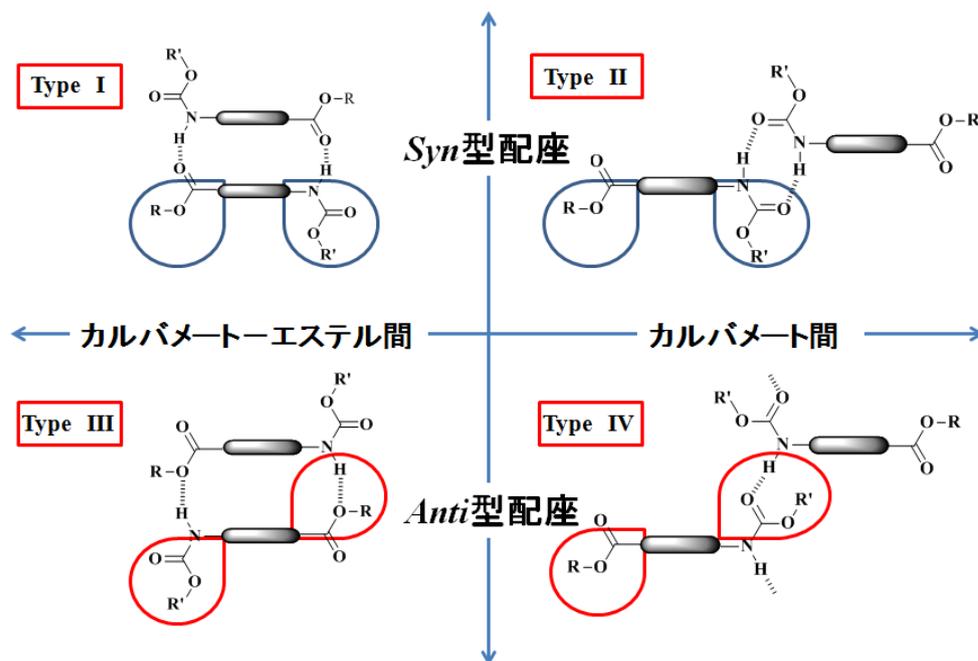
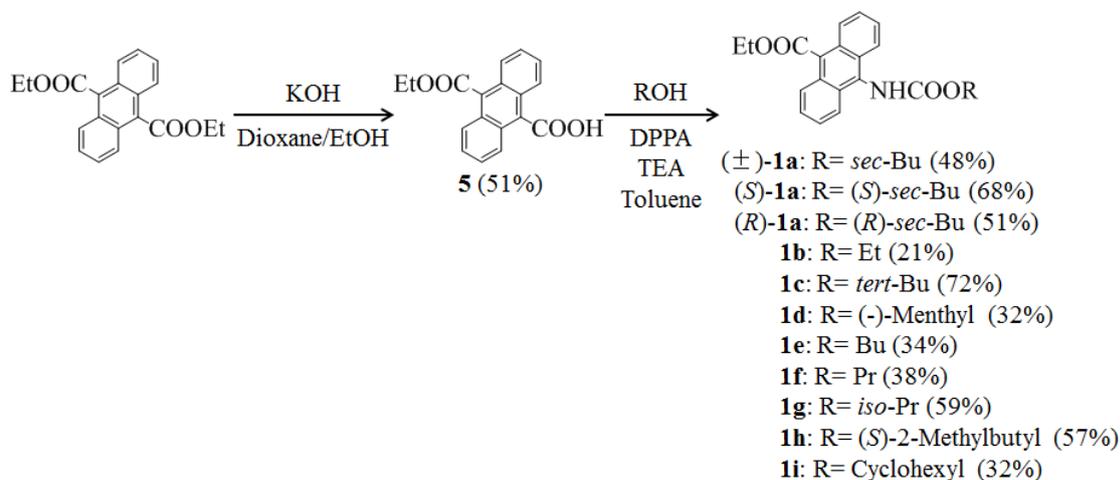


図6. 結晶中で観測された4種類の水素結合様式.

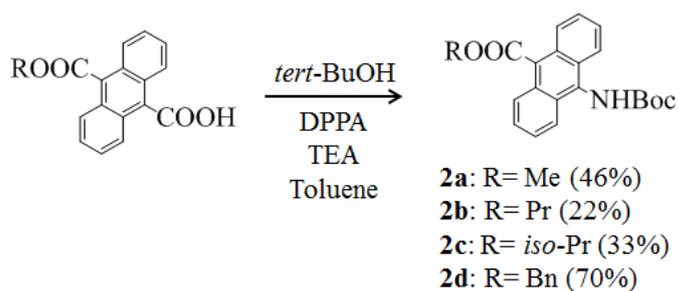
と *anti*-型のふたつの配座をとる事ができる (図 5)。そのため、設計したアントラセンカルバメート誘導体 **1a-i** および **2a-d** は結晶中で次の 4 種類の水素結合様式をとることが可能と考えられる。実際、結晶構造が確定できた化合物 **1a-e** および **2a-d** で、これらの水素結合様式が観測された (図 6)。これらの水素結合を以下の Type I から IV に分類した。Type I では *syn*-配座を持ち、カルバメート基とエステルのカルボニル基の酸素とが水素結合することでペアを形成する。この Type I ではカルバメート基とエステル基のアルキル基によって、ペアが他から隔離された構造となる。Type II も同様に *syn*-配座を持つが、2つのカルバメート基同士で二重に水素結合するタイプである。この Type II ではカルバメート基同士で二重に水素結合をしているため、連続構造とはならず、ダイマーを形成する。このダイマーのスタッキングによりペア型構造が得られる。Type III は *anti*-配座を持ち、カルバメート基とエステルのアルコキシ基 (OR) の酸素とが水素結合した水素結合様式となる。Type III は Type I と同様にペアを形成する。しかしながら、Type III の様式は本研究では 1 例のみしか見出せず、*anti*-型でペア型構造を形成するのはまれであると考えられる。Type IV は *anti*-配座を持ち、2つのカルバメート基間で水素結合するタイプである。この Type IV はカルバメート基が連続的に水素結合した様式となる。こうして観測された水素結合様式の中で、ペア型構造を構築したのは、Type I-III であり、Type IV では直線型の連続構造となり、本研究の目的であるペア型配列には不向きであった。

3 - 3 合成

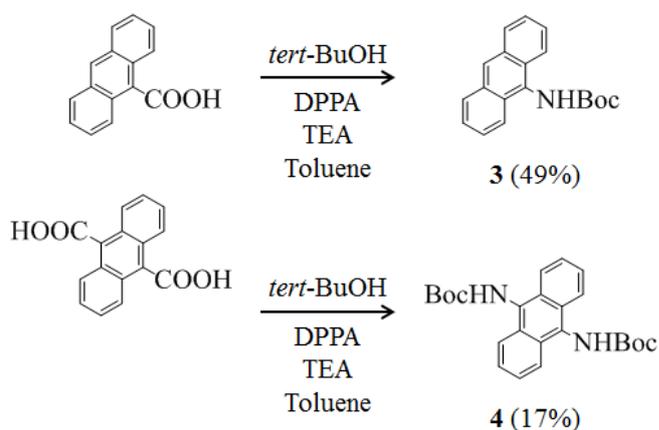
アントラセン誘導体 **1a-i**, **2a-d** および参考化合物 **3**, **4** は以下の反応経路 (Scheme 1-3) で合成した。



Scheme 1. 化合物 **1a-i** の合成経路.



Scheme 2. 化合物 **2a-d** の合成経路.



Scheme 3. 参考化合物 **3**, **4** の合成経路.

3 - 4 結果と考察

合成した化合物 **1a-i**, **2a-d**, **3**, **4** は酢酸エチルを溶媒として用い、ヘキサンによる蒸気拡散法により、再結晶化させた。このうち、**1a-e**, **2a-d**, **3**, **4** については良好な単結晶が得られ、単結晶 X 線回折測定により、結晶構造を確定した。得られたそれぞれの結晶構造と結晶中の水素結合様式、発光特性について詳述する。

(1) 化合物 **1a-e** の結晶構造および観測された水素結合様式

化合物 (±)-**1a** の結晶構造を図 7 に示す。化合物 (±)-**1a** は結晶中でカルバメート基とエステル基が同一方向に配置された *syn* 配座をとっている (図 7a)。エステル基とカルバメート基との水素結合により、2つのアントラセン部位が向かい合い、2分子でペアを形成する Type I の水素結合様式をとっている (図 7b)。2つのアントラセン間の距離は 3.5-3.6 Å であり、アントラセン環同士のスタッキングが良好である事が分かる。さらに図 7c に示すように、スタッキングしたアントラセン環のペア (緑の枠) は上下のカルバメート基とエステル基のアルキル部位 (青の枠) によって、ペア同士間の積層化が妨げられ、隔離された構造を構築している。このアントラセン環のペアとアルキル鎖部位とは交互に配列している。また、アントラセン環のペアは少しずつずれてスタッキングしている (図 7d)。化合物 **1a** はカルバメート基のアルキル部位に不斉炭素を持つため、光学異性体が存在する。

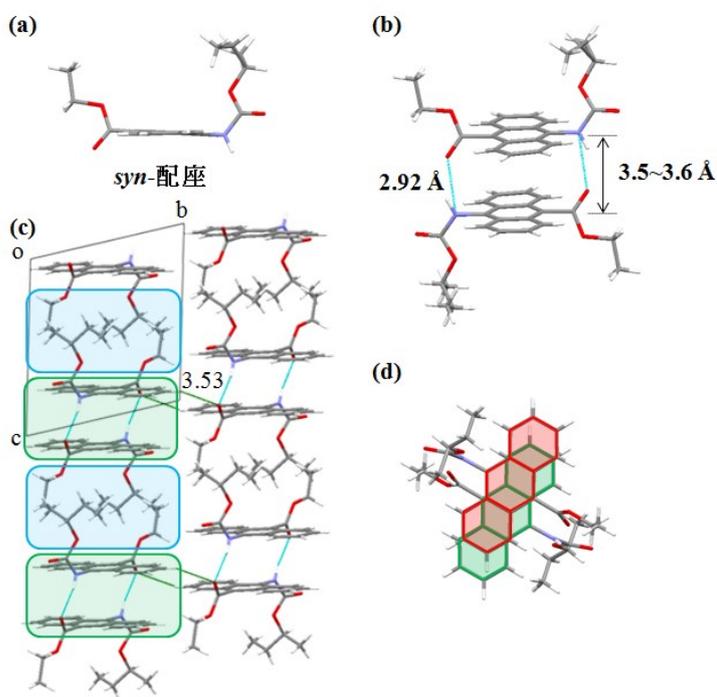


図 7. 化合物 (±)-**1a** の結晶構造と水素結合様式 (a) *syn*-配座, (b) アントラセンのペア型パッキング (Type I), (c) ペア型構造のパッキング図. 緑の枠: 形成されたアントラセンのペア, 青の枠: カルバメート基およびエステル基のアルキル部位, (d) ペア内でのアントラセンのスタッキング (アントラセン環の重なり度合).

化合物 (±)-**1a** はラセミ体であるが、不斉な反応原料 *sec*-ブチルアルコールより出発すれば、光学異性体 (*R*)-**1a** および (*S*)-**1a** を合成・単離する事が可能である。不斉置換基を導入する事により、不斉な結晶配列をとり、アントラセン環同士の配列がキラルな関係になる事を期待して、不斉な *sec*-ブチル基を導入した (*R*)-**1a** および (*S*)-**1a** を合成し、再結晶により単結晶を得た。化合物 (*R*)-**1a** および (*S*)-**1a** は、(±)-**1a** と同様なペア型の結晶構造を構築した。ラセミ体 (±)-**1a** とは異なり、形成されたペア内のアントラセン同士のパッキングに僅かなねじれが観測された (図 8)。アントラセン同士のねじれは、ラセミ体では 0° であるのに対し、(*R*)-体では 2° 、(*S*)-体では -2° だけねじれていた。しかしながら、ねじれ角が小さすぎたため、円二色性 (CD) 分散計による固体 CD スペクトル測定では、有意なスペクトルは得られなかった。そのため、カルバメート基のアルキル部位へのキラリティーの導入により、結晶全体にねじれを誘起させる効率はあまり良くないと考えられる。これは2点による水素結合が存在するのためにしっかりと固定されたスタッキングペアが形成されるためである。

こうした Type I の水素結合様式 (図 7b) で、2分子で水素結合により、ペア型構造が構築された結晶構造は、**1b** でも観測された (図 9)。化合物 **1b** もまた *syn* 配座をとり、2分子でペア型配列を形成していた (図 9a)。2つのアントラセン間の距離は **1a** と同様の 3.5 \AA であり、2つのアントラセン環は少しずれてはいるが、よく重なってスタッキングしていた (図 9b)。一方、**1a** の場合と異なり、カルバメート基のカルボニルの酸素は縦 (アントラセン環に対して直交方向) に向き、アルキル鎖 (Et 基) は横方向 (アントラセン環の面方向) に伸びた配座をとっていた。これはアルキル部位が占める空間の体積が **1a** のものと比べて小さく、結晶中でより密にパッキングできるような配座として、この配座をとったと考えられる。しかしながら、**1b** においても、形成されたアントラセンのペアはカルバメート基とエステル基のアルキル部位によって、積層化が妨げられ、隔離された構造を構築していた (図 9c)。一方、カルバメート基のアルキル部位を *tert*-Bu 基に換えた **1c** では、2分子によるペアは形成されなかった。観測された水素結合は Type II であり、**1c** は *syn* 配座をとり、2つのカルバメート基部位が互いに2点で水素結合をしたダイマー (Etter のグラ

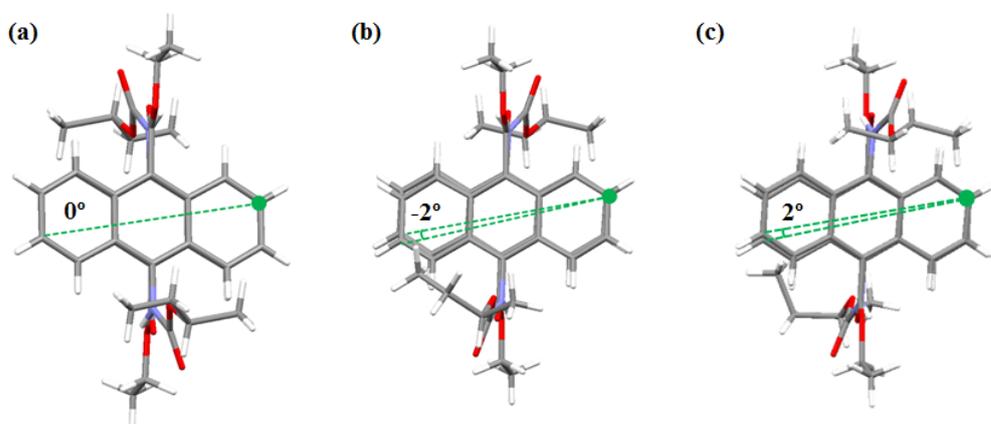


図 8. 結晶中における **1a** のアントラセンペアのねじれ角の比較 (a) (±)-**1a**, (b) (*S*)-**1a**, (c) (*R*)-**1a**. 2つの重なったアントラセン環の正面図を示す.

フセット： $R^2_2(8)$ ）を形成していた（図 10a）。さらにこのダイマーがずれて重なることで、アントラセンのペアを形成していた（図 10b）。2つのアントラセン間の距離は 3.53 \AA であり、**1a**, **1b** とほぼ同じであった。また、ペアの2つのアントラセンもずれてスタッキングしてはいるが、 π 平面同士は良く重なり合っている（図 10c）。化合物 **1c** の結晶構造でも、形成されたアントラセンのペアはカルバメート基とエステル基のアルキル部位によって、積層化が妨げられ、隔離された構造を構築していた（図 10d）。ここで、**1c** は **1a** および **1b** どちらとも異なり、エステル基のアルキル鎖はアントラセン環に対して横方向に伸び、カルバメート基のアルキル鎖 (*tert*-Bu 基) は縦方向に向いていた。これはカルバメート基のア

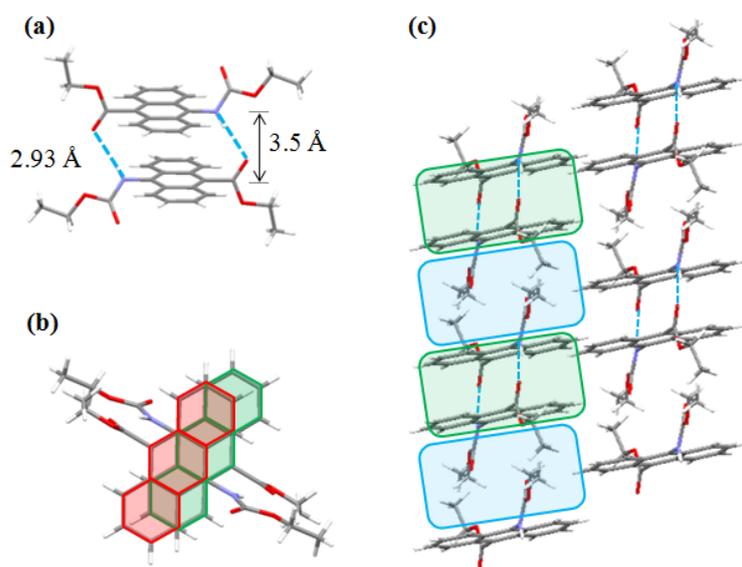


図 9. 化合物 **1b** の結晶構造と水素結合様式 (a) アントラセンのペア型パッキング (Type I), (b) ペア内でのアントラセンのスタッキング, (c) ペア型構造。緑の枠：形成されたアントラセンのペア, 青の枠：カルバメート基およびエステル基のアルキル部位。

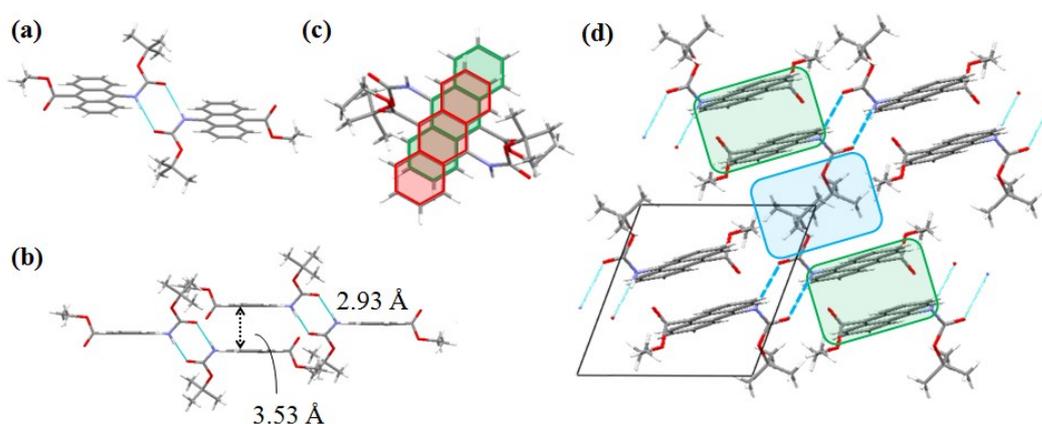


図 10. 化合物 **1c** の結晶構造と水素結合様式 (a) カルバメート基同士のダイマー形成(Type II), (b) ダイマーの重なりによるペア形成, (c) ペア内でのアントラセンのスタッキング, (d) ペア型構造, 緑の枠：形成されたアントラセンのペア, 青の枠：カルバメート基およびエステル基のアルキル部位。

ルキル鎖が嵩高く、これだけで空間を埋め、最密充填する事ができるからであると考えられる。

こうした *syn*-配座をとり、アントラセン環のペアを形成する結晶構造に対して、化合物 **1d** および **1e** は *anti*-配座をとり、カルバメート基同士が連続的に直線状 (Etter のグラフセット : C (4)) に水素結合した様式 (Type IV) が観測された (図 11)。アントラセン環は交互左右に配置され、そのため **1d** および **1e** は結晶中でアントラセンのペアを形成しなかった (図 11a, c)。また隣接するアントラセン環同士は平行にスタッキングせず斜めに配列していた (図 11b, d)。ふたつのアントラセン環のなす角は、**1d** では約 61 度、**1e** では約 71 度である。化合物 **1d**、**1e** ともにキラル空間群 $P2_12_12_1$ を持つ単結晶が得られた。従って、アントラセン部位はジグザグにらせんを巻いた構造を構築している。化合物 **1d** はカルバメート基のアルキル部位が (-)-Menthyl 基であるため、当然結晶はキラル結晶として得られたが、カルバメート基のアルキル部位がブチル基であるアキラルな **1e** からも、キラル結晶が分晶して得られた。

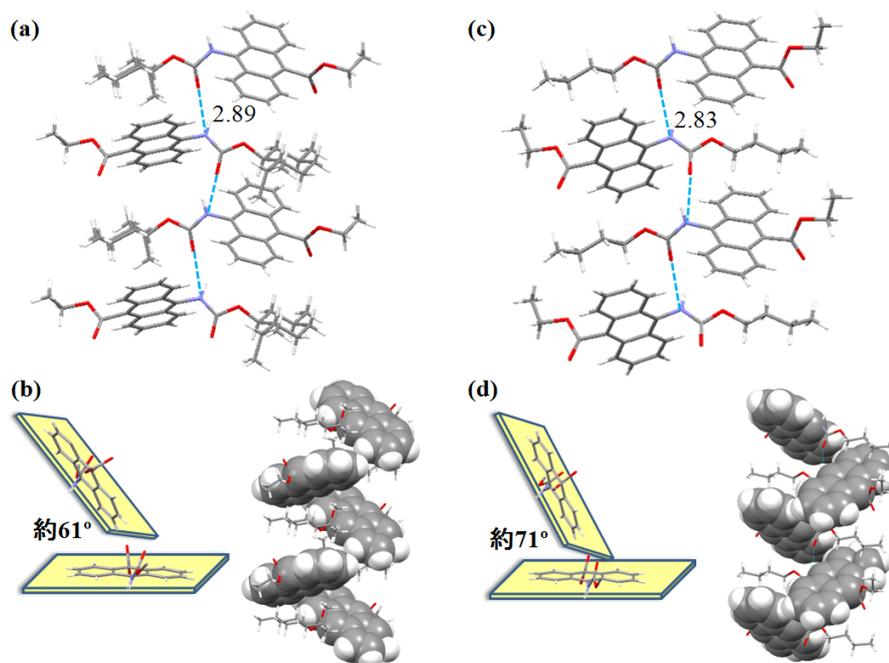


図 11. 化合物 **1d** および **1e** の結晶構造 (a) **1d** の直線状水素結合様式 (Type VI), (b) **1d** の 2 つのアントラセン環のなす角とらせん構造, (c) **1e** の直線状水素結合様式 (Type VI), (d) **1e** の 2 つのアントラセン環のなす角とらせん構造.

(2) 化合物 **1a-e** の発光特性 (吸収スペクトルおよび発光スペクトル)

結晶構造や水素結合様式と光学特性との関連を調べるために **1a-e** の吸収および発光スペクトルの測定を行った。結晶中で観測された水素結合様式 Type I, II, IV により、測定結果を分類し、結晶の蛍光顕微鏡写真 (励起光 : 365 nm) と共に図 12 に示す。なお、溶液の吸収スペクトルは、エタノール (1.1×10^{-4} M) 中で、また結晶状態でのスペクトルは積分球を用

いて測定した。溶液中での発光スペクトルは、エタノール溶液 ($1.1 \times 10^{-6} \text{ M}$) にて測定した。スペクトル測定は溶液および結晶状態ともに 370 nm の励起光を用いて行った。溶液中の吸収スペクトルではすべての化合物で、典型的なアントラセンの振動準位を伴った吸収スペクトルが得られた。一方、結晶状態では、溶液中のものよりもスペクトルの吸収末端が長波長側に延伸したスペクトルが得られた。また **1a-c** の固体状態での発光スペクトルは発光

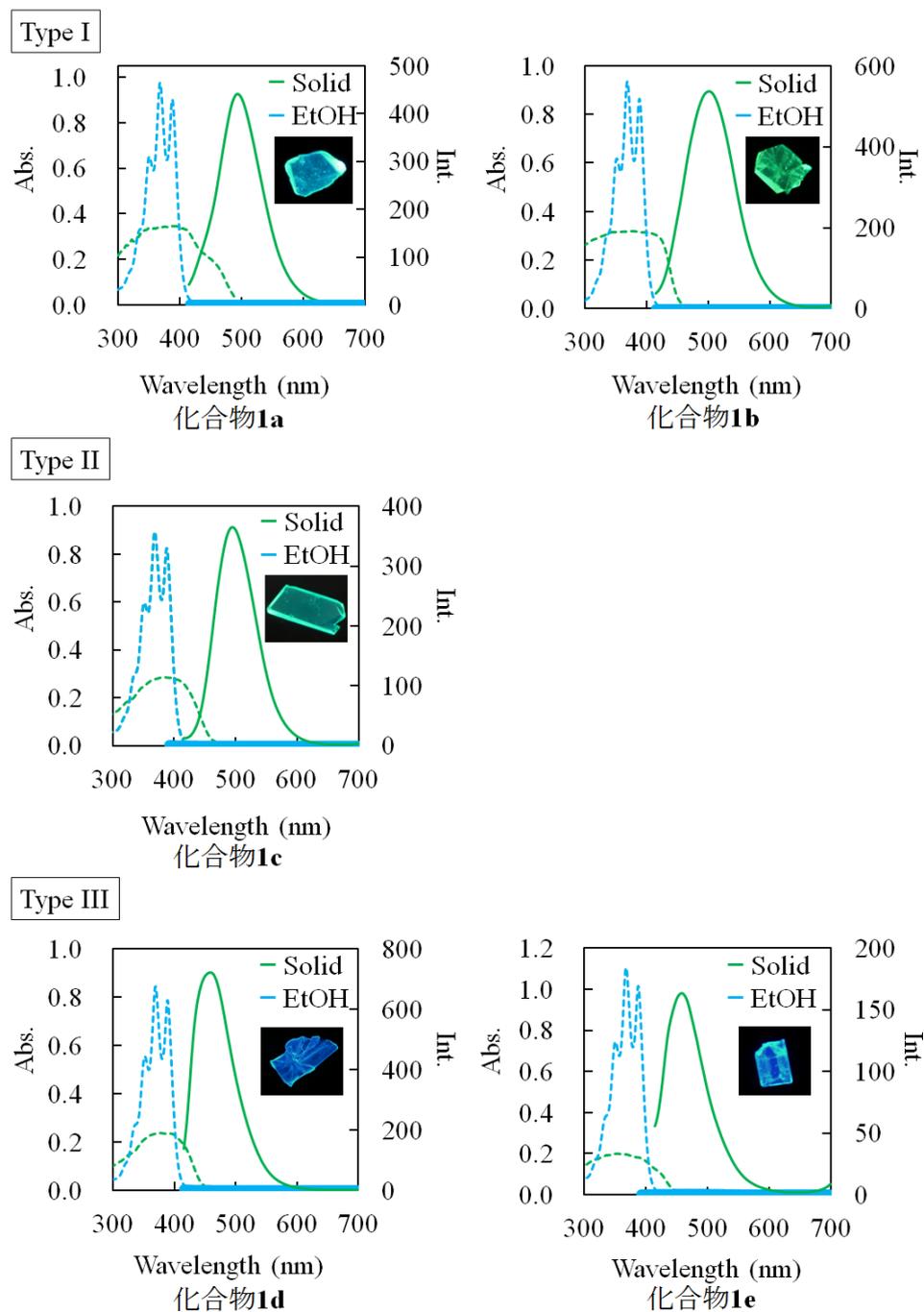


図 12. 水素結合様式で分類した化合物 **1a-e** の吸収スペクトル (点線) と発光スペクトル (実線), 青線: エタノール溶液, 緑線: 結晶状態, グラフ内: 蛍光顕微鏡写真 (励起光 370 nm).

極大波長が約 480-500 nm に観測された。これは、**1a-c** がペア型に配列 (Type I, II) しているためダイマー (エキシマー) 発光として観測されたためである。こうしたペア型の結晶と比較して、直線状の水素結合様式となる **1d, 1e** の結晶 (固体) 状態の発光スペクトルは発光極大波長が約 460 nm に観測された。これは、**1d, 1e** がペア型に配列せず、アントラセン部位が単一成分ごとに配列されているためであり、おそらくモノマー発光であると考えられる。一方、溶液中では、**1a-e** のすべてで、発光は観測されなかった。この現象は AIE (aggregation-induced emission) と呼ばれるもので、後述する。

(3) 化合物 **2a-c** の結晶構造および観測された水素結合様式

エステル基の嵩高さが水素結合様式、発光形態にどのような影響を与えるか調査するために、カルバメート基のアルキル部位を *tert*-Bu 基に固定し、エステル基の大きさを換えた化合物 **2a-c** の結晶構造を調査した。化合物 **2a** の結晶構造を図 13 に示す。化合物 **2a** は結晶中で *syn*-配座をとっていた (図 13a)。水素結合様式は Type II であり、化合物 **1c** と同様に 2 つのカルバメート基部位が互いに 2 点で水素結合をしたダイマーを形成し、それらのダイマーがずれて重なることで、アントラセンのスタッキングしたペアを形成していた。2 つのアントラセン間の距離は 3.46 Å であった。エステル基のアルキル鎖は横方向 (アントラセン平面と同一方向) に伸び、カルバメート基のアルキル鎖 (*tert*-Bu 基) は縦方向 (アントラセン環に対して垂直方向) に向いており、化合物 **1c** と全く同じ配座であった。また、

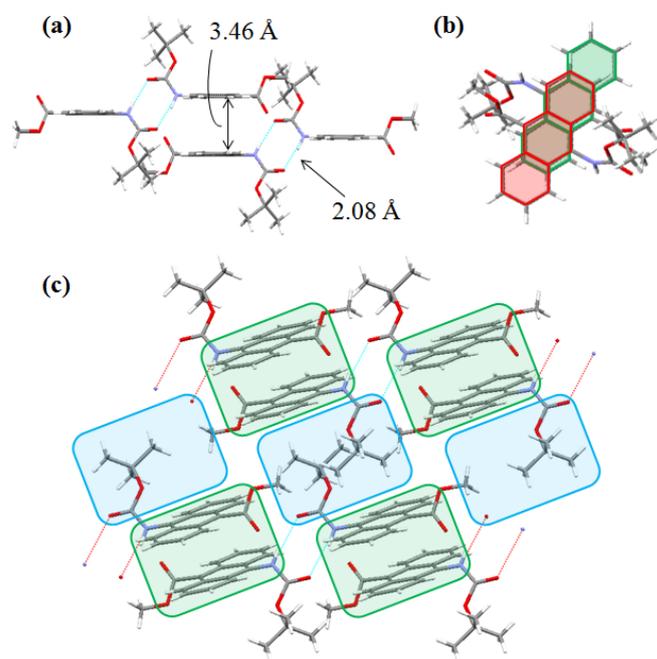


図 13. 化合物 **2a** の結晶構造と水素結合様式 (a) アントラセンのペア型パッキング (Type II), (b) ペア内でのアントラセンのスタッキング, (c) ペア型構造。緑の枠: 形成されたアントラセンのペア, 青の枠: カルバメート基およびエステル基のアルキル部位。

同様にアントラセンのペアも π 平面同士がずれてスタッキングしていた (図 13b)。さらに **2a** の結晶構造でも、形成されたアントラセンのペアはカルバメート基とエステル基のアルキル部位によって、積層化が妨げられ、隔離された構造を構築していた (図 13c)。

次に **2b** の結晶構造を図 14 に示す。化合物 **2b** は結晶中で *anti*-配座をとっていた。しかしながら、*anti*-配座であるにもかかわらず、**2b** はペア型構造を構築していた (図 14a)。この系における水素結合様式は Type III であり、この様式は **2b** の結晶のみで観測された。

化合物 **2b** はエステル基とカルバメート基のアルキル鎖はどちらも横方向 (アントラセン平面と同一方向) に伸びた配座をとっており、2つのアントラセン間の距離は他の系と同様の値 3.40 Å であった。またアントラセンのペアも他の系と同様にずれてスタッキングしているが、 π 平面同士の重なりは **1a** および **1b** と同程度であった (図 14b)。しかし、**2b** の結晶構造は、これまで観測されたアントラセン環ペアとアルキル鎖部位が同一方向に交互に重なっていくカラム構造ではなく、アントラセン環のペアがヘリンボーン型に配列したシート状構造となっていた (図 14c)。これは、**1a-e** よりもエステル基のアルキル部位が伸長された分だけ、結晶のパッキングに影響を与えたからであると考えられる。これにより、カラム構造ではうまくパッキングできなくなり、より密にパッキングできる構造として、図 14d で示すパッキング構造となったと考えられる。アントラセン環のペアがヘリンボーン

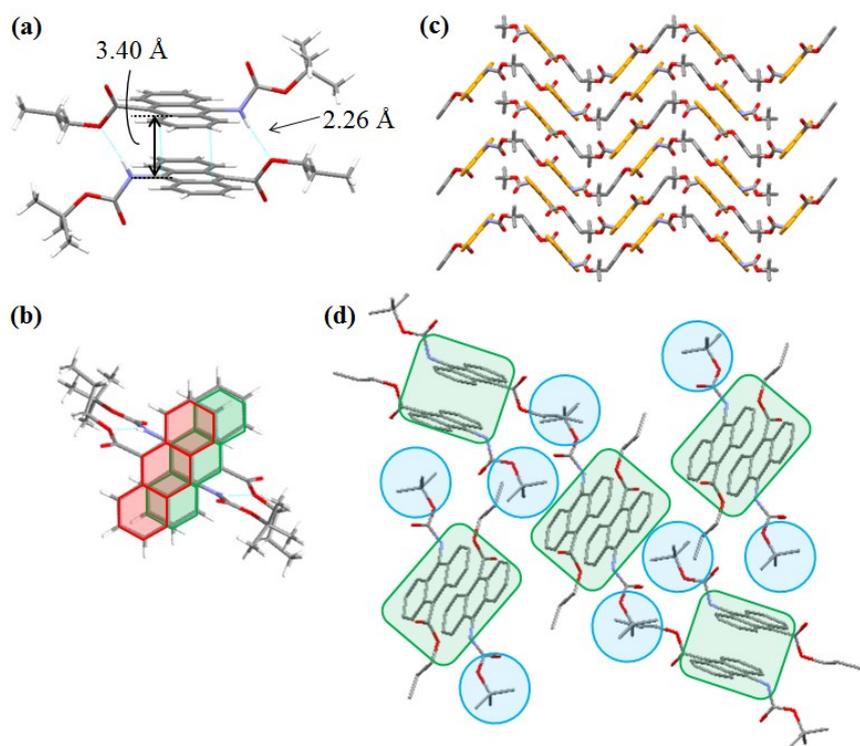


図 14. 化合物 **2b** の結晶構造と水素結合様式 (a) アントラセンのペア型パッキング (Type III), (b) ペア内でのアントラセンのスタッキング, (c) アントラセン環のヘリンボーン型配列: アントラセン環を橙黄色で表示, (d) ペア型構造。緑の枠: 形成されたアントラセンのペア, 青の円: カルバメート基およびエステル基のアルキル部位。

ン型に配列するのに加え、この結晶構造中でも、カルバメート基とエステル基のアルキル部位によるアントラセン環ペア積層化の抑制が観られた。これにより、アントラセン環のペアがより効率よく隔離された構造を構築した。

続いて、**1c** や **2b** と比較するためにエステル基を *iso*-Pr 基に換え、**2c** の結晶構造を決定した (図 15)。観測された水素結合様式は **2a** と同じ Type II であり、ダイマーによるアントラセンのペアを形成した (図 15a)。しかしながら、形成されたペアのアントラセン環の π 平面同士はあまり重なってはいなかった (図 15b)。これはエステル基のアルキル鎖である *iso*-Pr 基の体積が化合物 **1c** のものよりも大きく、結晶化する際にアントラセンのペアがよりずれることで、より密なパッキングとなるからと考えられる。この影響により、カルバメート基間の水素結合は、他の Type II で観られたダイマーの水素結合距離よりもかなり長い、2.94 Å (酸素-窒素原子間距離) であった (図 15a)。また形成されたアントラセンのペアは **1c** や **2a** と同様にカルバメート基とエステル基のアルキル部位で、隔離された構造を構築していた (図 15c)。化合物 **1c** や **2a-c** の結晶構造の結果から、エステル基のアルキル鎖の長さや形状、体積が結晶構造や水素結合様式に大きく影響を与えると考えられる。エステル基のアルキル部位の長さの観点から考察すると、エステル基が Me 基 (**2a**)、Et 基 (**1c**)、Pr 基 (**2b**) と長くなるにつれ、Type II から Type III へと水素結合様式が変化する事が分かる。水素結合様式が Type II の場合、カルバメート基同士が水素結合したダイマーを形成し、さ

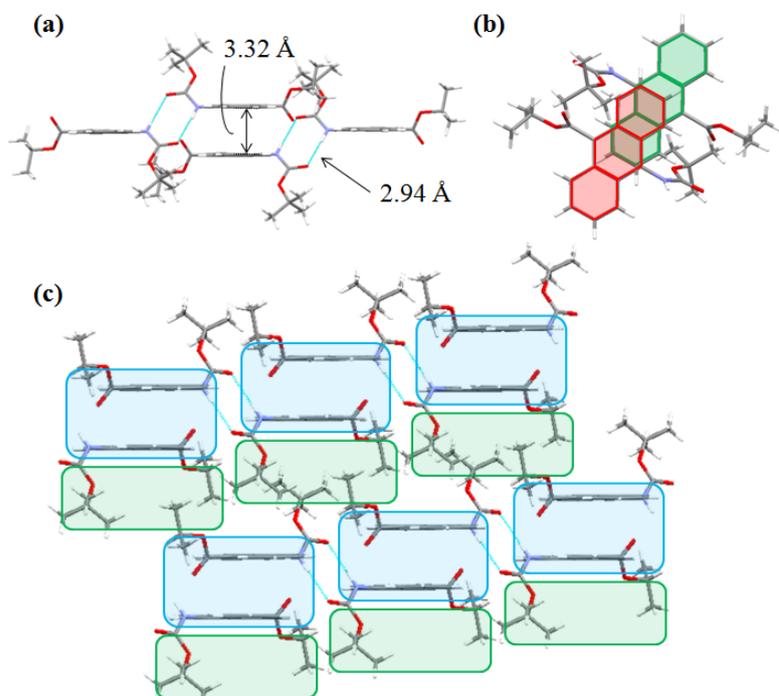


図 15. 化合物 **2c** の結晶構造と水素結合様式 (a) アントラセンのペア型パッキング (Type II), (b) ペア内でのアントラセンのスタッキング, (c) ペア型構造。緑の枠：形成されたアントラセンのペア, 青の枠：カルバメート基およびエステル基のアルキル部位。

らにこれらのダイマーがずれて重なる事でアントラセン環のペアを形成する。この際、エステル基のアルキル部位は他のダイマーが有するカルバメート基のアルキル部位 (*tert*-Bu 基) の近傍に存在する。そのため、仮にエステル基のアルキル部位が嵩高くなるとカルバメート基とエステル基のアルキル部位が立体反発により、結晶化の際、分子のパッキングに大きく影響を与えたと考えられる。つまり、エステル基のアルキル部位が Me 基や Et 基では、カルバメート基のアルキル部位 (*tert*-Bu 基)との立体反発が小さいが、Pr 基になると立体反発が大きくなり、結晶化の際に Type II の水素結合様式では、パッキングがうまくいかない。このため、2分子でアントラセン環のペアを形成する Type III の水素結合様式をとったと考えられる。またエステル基のアルキル部位が *iso*-Pr 基 (**2c**) の場合、体積が Et 基のものよりも大きくなる。従って、前述の理由と同様にカルバメート基とエステル基のアルキル部位 (*tert*-Bu 基) との立体反発を避けるように分子が配列したため、結果として、アントラセン環の π 平面同士があまり重ならない結晶構造となったと考えられる。

(4) 化合物 **2a-c** の発光スペクトルについて

化合物 **2a-c** の結晶構造と発光特性を比較するために、**2a-c** の結晶状態およびエタノール溶液 (1.1×10^{-6} M) における発光スペクトルを測定した。測定結果を、結晶の蛍光顕微鏡写真 (励起光: 365 nm) と共に図 16 に示す。スペクトル測定は溶液および結晶状態ともに 370 nm の励起光を用いて行った。化合物 **2a** の極大発光波長は 500 nm に、**2b** のそれは 479 nm に観測された。一方、**2c** では、極大発光波長は 463 nm となり、大幅な短波長側へのシフトが観測された。結晶構造がペア型にもかかわらず、**2c** の場合のみ、モノマー発光を示す **1d** や **1e** の発光波長に近い発光を示した。これは形成されたペア内で、**2c** のアントラセン環の π 平面同士の重なり度合が小さいからと考えられる。そこで、結晶構造がペア型に配列した **1a-c** と **2a-c** で、アントラセン環の π 平面同士の重なり度合を結晶構造から求めたアントラセン環同士の重なり面積を用いて比較する。アントラセン環のペアの片方のアントラセン環に対して、もう片方のアントラセン環がどれだけ重なっているかを算出した (表 1)。こ

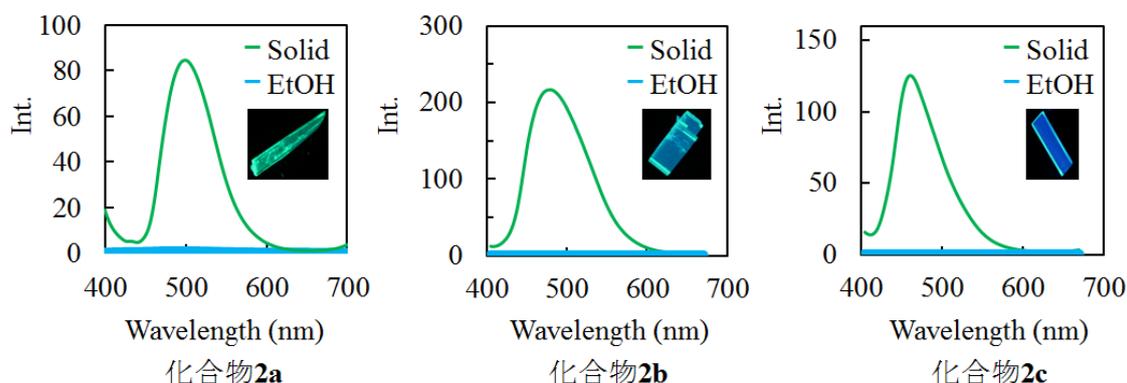


図 16. 化合物 **2a-c** の発光スペクトル, 青線: エタノール溶液, 緑線: 結晶状態, グラフ内: 蛍光顕微鏡写真 (励起光 370 nm).

表 1. ペア型結晶 **1a-c**, **2a-c** の発光波長と結晶構造より求めたアントラセン環同士の重なり度合.

Compound	Emission λ_{em} (nm)	Degree of π -overlapping (%)
1a	494	64
1b	501	60
1c	494	69
2a	500	81
2b	479	52
2c	463	43

れによると、重なり度合が 60%以上の **1a-c**, **2a** では、長波長 (494-501 nm) の発光である事が分かる。一方、重なり度合が比較的小さい **2b** (52%) 及び **2c** (43%) では、より短波長の発光 (479 nm および 463 nm) となっている。従って、アントラセン環の π 平面の重なり度合は発光波長に影響を与えている事が分かった。また溶液中では、**1a-e** と同様に、**2a-c** のすべてで、発光は観測されず、凝集状態で発光する AIE 特性が確認された。

(5) 化合物 **1a-e**, **2a-c** の蛍光寿命および発光量子収率

続いて、**1a-e** および **2a-c** の蛍光寿命と発光量子収率について調査した。化合物ごとに水素結合様式と最大発光波長と共に表 2 に示す。蛍光寿命を算出する事により、モノマー由来の発光か、あるいはダイマー (エキシマー) 由来の発光かを区別する事が可能である。ダイマー (エキシマー) 発光の寿命はモノマー発光の寿命と比べて明らかに長くなる。固体の蛍光寿命測定は結晶を石英板にはさみ、それをパルス光源により励起させて、測定を行なった。測定操作上、反射による励起光がデータに反映される事がある。明らかに励起光 (10^{-11} ~ 10^{-10} s) 由来である測定結果は除き、有意なデータ (10^{-9} ~ 10^{-7} s) をその占有率を考慮して、蛍光寿命解析を行なった。また発光量子収率は、絶対量子収率測定装置を用いて、複数回測定し、その結果を平均化して、発光量子収率を決定した。

蛍光寿命測定において、Type IV の水素結合式をとっている **1d** と **1e** はそれぞれ数 ns の蛍光寿命を持っている事が分かった。従って、発光種は **1d** と **1e** のどちらもモノマーであると決定できる。逆に Type I-III の水素結合様式をとる **1a-c** および **2a-c** は 36-90 ns の蛍光寿命を持っており、発光種はダイマー (エキシマー) である。また発光量子収率の測定結果より、同じダイマー (エキシマー) 発光を示す Type I よりも Type II や III の方が量子収率は高い結果が得られた。水素結合様式が Type I では、2分子でペアを形成している。ペア中の2つのアントラセン環は2カ所の水素結合により、スタッキングしており、ペアは最も密にパッキングし、他の水素結合様式 (Type II, III) のものよりもアントラセン環のペア同士が近づきやすくなる。一方、Type II では、水素結合によりダイマーを形成し、ダイマーが

表 2. 化合物 **1a-e** および **2a-c** の蛍光寿命と発光量子収率.

Compound	H-bonding pattern	Emission λ_{em} (nm)	Lifetime (ns, (χ^2))	Quantum yield(Φ_{PL})
1a	Type I	494	59(1.12)	0.13
1b	Type I	501	84(1.04)	0.10
1c	Type II	494	90(1.21)	0.25
1d	Type IV	459	3.7(1.22)	0.056
1e	Type IV	458	4.4(1.10)	0.13
2a	Type II	500	76(1.19)	0.44
2b	Type III	479	70(1.06)	0.32
2c	Type II	463	36(1.25)	0.34

ずれてスタッキングする事で、ダイマーの片方のアントラセン環が他のダイマーのアントラセン環と重なり合っ、ペア型構造を構築する。従って、構築されるアントラセン環ペアの間隔はカルバメート基同士の水素結合距離で一定の距離離れており、アントラセン環のペアの上下はカルバメート基とエステル基のアルキル部位によって、覆われている。また Type III では、2分子でペアを形成するが、Type I とは異なり、結晶中でカラム構造をとらず、アントラセン環のペアがヘリンボーン型に配列したシート状構造であり、さらに配列したアントラセン環のペアは、カルバメート基とエステル基のアルキル部位によって、効率よく他のペアから隔離されている。こうした事から、Type II および III は Type I よりも発光量子収率が高くなったと思われる。また一般にダイマー（エキシマー）発光の量子収率はモノマー発光のそれに比べて、著しく小さい傾向にある。しかしながら、この系でのダイマー発光 (Type I-III) の量子収率は、モノマー発光 (Type IV) のものと同程度の効率か、より高い効率となった。これは、モノマー発光を示す Type IV では、連続的にアントラセン環がジグザグにスタッキングしているため、自己消光が起こり易くなったためであり、加えて Type I-III で観られたペア型結晶は効率よく他のペアから隔離され、自己消光が抑制されたからであると考えられる。

以上の事から、最大発光波長と蛍光寿命、発光量子収率の間に相関はなく、発光効率はペアが他のペアとどれだけ離れているかで決まると考えられる。

(6) 化合物 **1a**、**1c**、**2b**、**2e** の発光種の判別（モノマー発光か、ダイマー発光か、あるいはエキシマー発光か）

表 2 の蛍光寿命の結果から、結晶構造中で水素結合様式が Type I-III で、ペア型構造をとる化合物 **1a-c** と **2a-c** は2分子が関与するダイマー(エキシマー)発光である事が分かった。そこで発光の種類がダイマー発光か、エキシマー発光か判別する事を試みた。ダイマー発光は基底状態で相互作用している2分子がそのまま相互作用した2分子状態（基底状態2

量体)で励起され、それが基底状態に失活する時に発光するものである。一方、エキシマー発光は基底状態では、分子単体が励起され、励起状態において励起2量体(エキシマー)を形成し、それが基底状態に失活する時に発光するものである。従って、発光の種類を判別するためには、発光の際に励起される分子状態(1分子か、基底状態2量体か)を調べれば良く、励起スペクトルを測定する事により、励起時の分子状態を調査する事ができる。具体的には、ダイマー発光ならば、励起スペクトルはモノマー発光の励起スペクトルとは異なり、より長波長側に励起スペクトルの末端が広がるのが一般的である。またエキシマー発光の場合、励起時は単分子で励起されるため、励起スペクトルはモノマーの励起スペクトルと一致する。従って、発光の種類を判別するためには、モノマー発光の励起スペクトルを得る必要がある。しかしながら、この系のアントラセンカルバメート誘導体は溶液状態では、全く発光を示さない。そのため、溶液状態から、モノマー発光の励起スペクトルを得る事ができない。そこで、モノマー発光を実現するためにポリマー分子にアントラセンカルバメート分子を分散させ、分散したモノマーをフィルム状態で固定化する事を考えた。水素結合様式 Type I-III それぞれの化合物の代表例として、化合物 **1a** および **1c**、**2b** について測定を行なった。ポリマーとしては、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) を用いた。ポリマーをアントラセンカルバメート誘導体と共にテトラヒドロフラン (THF) に溶かし、ろ過により不溶部分を取り除いた後、混合溶液を光学測定用の石英板に滴下・乾燥させる

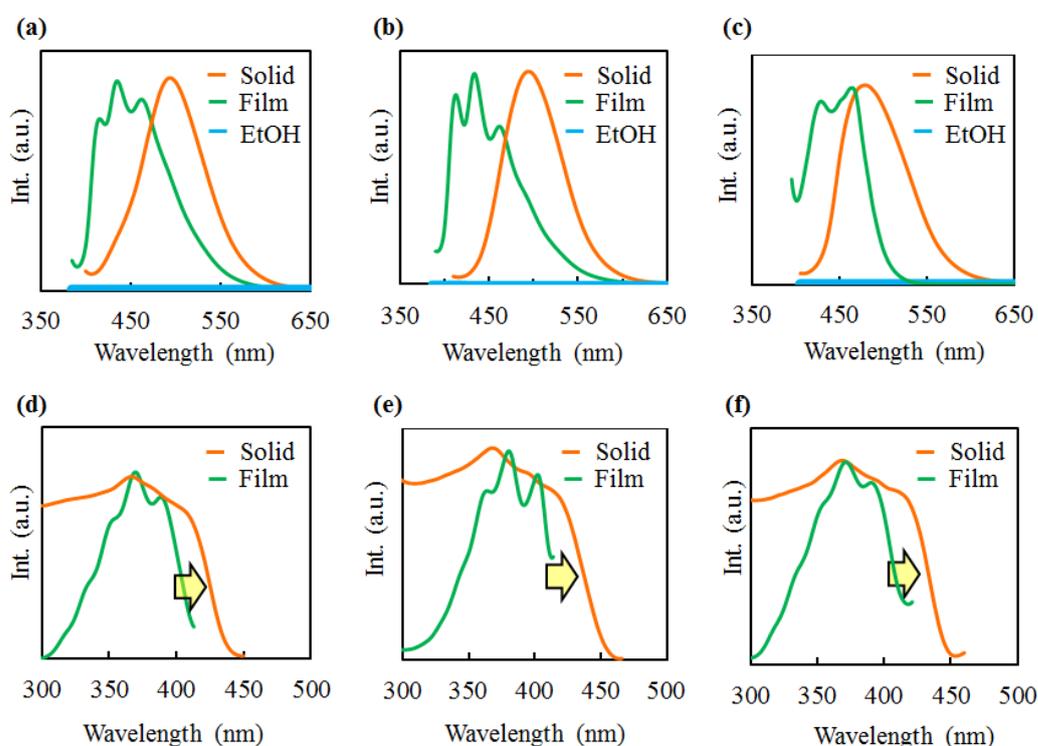


図 17. 化合物 **1a** および **1c**、**2b** の発光スペクトルと励起スペクトル (固体状態: 橙黄色、フィルム状態: 緑線、エタノール溶液: 青線), (a) **1a**, (b) **1c**, (c) **2b** の発光スペクトル, (d) **1a**, (e) **1b**, (f) **2b** の励起スペクトル.

事でフィルムを作製した。アントラセンカルバメート誘導体と PMMA の割合は質量比 1 : 100 で混合した。得られたフィルムを用いて、発光スペクトルおよび励起スペクトルを測定した。固体（結晶）状態とフィルム状態、エタノール溶液の発光スペクトルおよび固体（結晶）状態とフィルム状態の励起スペクトルを合わせて図 17 に示す。化合物 **1a** および **1c**、**2b** のフィルム状態における発光スペクトルでは、アントラセンの振動準位が現れた典型的なモノマー発光が観測された。励起スペクトルでもアントラセンの振動準位に由来するスペクトルが観測され、従って、これらのフィルム状態における励起スペクトルはモノマー由来と考えられる。一方、固体（結晶）状態では、発光スペクトルはフィルム状態のものよりも長波長側に観測された。また励起スペクトルはフィルム状態のものよりも、励起スペクトルの末端が長波長側へ広がっている事が観測された。以上の結果から、**1a** および **1c**、**2b** の発光は全て、ダイマー発光であると判別する事ができる。

一方、**1d** および **1e** は蛍光寿命（表 2）より、モノマー発光である事が示唆されるが、**1a**、**1c**、**2b** と同様に固体（結晶）状態とフィルム状態の励起スペクトルの比較からも考察した。化合物 **1e** の発光スペクトルと励起スペクトルを図 18 に示す。両者の発光スペクトル（図 18a）は、ともに発光極大波長がほとんど変わらない事が分かる。また励起スペクトル（図 18b）は、固体（結晶）状態の方がフィルム状態に比べるとスペクトルの末端が長波長側へ広がっている事が観測されたが、図 17d-f で見られる程の長波長側への広がりではなかった。従って、**1e** の励起種はモノマーに近いものであると考えられ、蛍光寿命測定の結果と一致している。

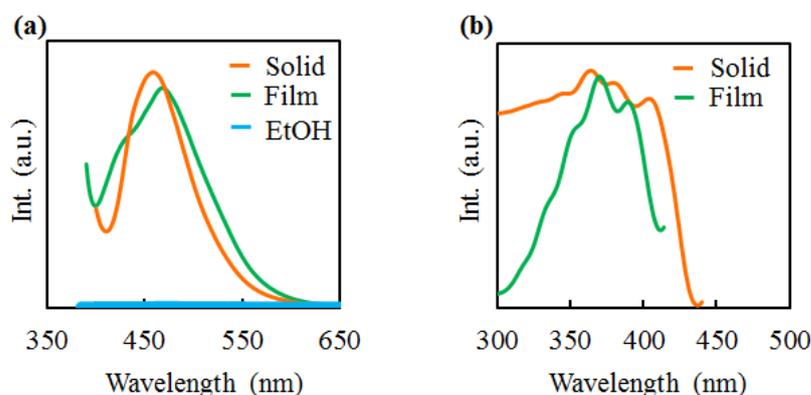


図 18. 化合物 **1e** の発光スペクトルと励起スペクトル（固体状態：橙黄色、フィルム状態：緑線、エタノール溶液：青線），(a) **1e** の発光スペクトル，(b) **1e** の励起スペクトル。

(7) 化合物 **2d** の結晶構造と発光特性

これまで、エステル基のアルキル部位を換え、その結晶構造と発光特性についての相関を観てきた。次に、エステル部位をベンジル (Bn) エステルに拡張した化合物 **2d** を合成し、再結晶化を行った。Bn 基はこれまで行なってきたアルキル基とは異なり、Bn 基自体による π - π 相互作用や CH- π 相互作用が起こり得る。このため、今まで観てきた水素結合様式でも、

これらの影響により異なるパッキングが起こり得る。再結晶の結果、**2d** からは、2種類の結晶構造を持つ結晶が得られ、結晶多形を発現した。この得られた結晶はブロック状と針状の結晶であり、ブロック状の結晶は黄緑色の発光を示し、針状の結晶は青色発光を示した。以降、黄緑色発光のブロック結晶を結晶 **2d-G**、青色発光の針状結晶を結晶 **2d-B** とする。また **2d-G** と **2d-B** は異なる水素結合様式をとり、水素結合様式に基づく、結晶多形が発現した。結晶多形とは、同一の化合物から、複数の結晶構造が得られる現象である。多形結晶は、結晶の形状や溶解性、融点といった物理的性質が異なる事で知られており、特に製薬の分野では、薬効に大きく影響を与える可能性があるため、多くの注目を集めている。そのため、これまでに多くの結晶多形についての報告がなされており、同一化合物から、6種類の多形を報告している例もある¹⁰。結晶多形が発現する主な理由は、分子の立体配座に関する事が多い。また多形間で物性が異なるのは、結晶中での分子の配列が異なるからであるが、これを利用して、発光性分子の配列が異なる結晶を作製し、発光特性の異なる多形結晶を報告している例もある¹¹。また分子の立体配座によるものではなく、水素結合様式の違いに基づいた結晶多形も多く報告されている¹²。しかしながら、水素結合様式の違いに基づいた結晶の多形間で、異なる発光色を示す報告例はほとんどない¹³。今回の系では、水素結合様式の違いに基づいた多形結晶 **2d-G** と **2d-B** が得られ、多形間で異なる波長の発光が発現しており、非常に珍しい例である。

それではまず、ブロック状結晶（以降 **2d-G**）の構造について観ていく（図 19）。結晶 **2d-G**

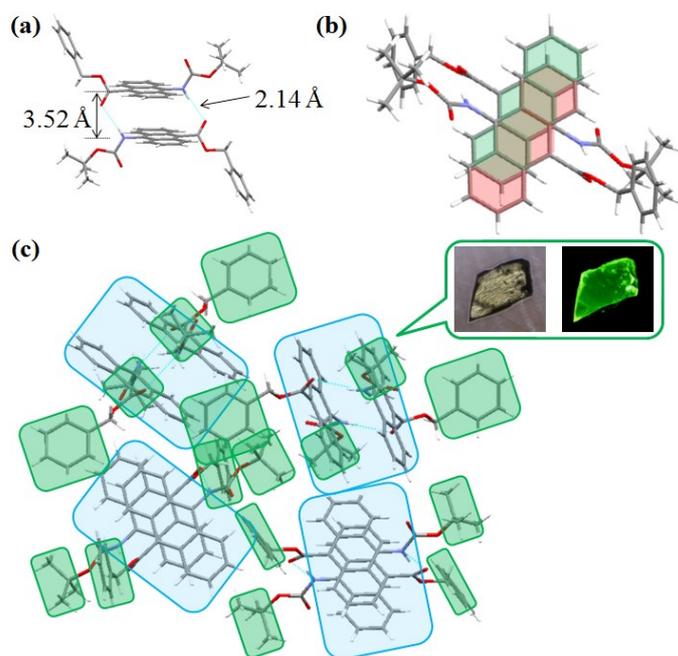


図 19. 結晶 **2d-G** の結晶構造と水素結合様式, (a) アントラセンのペア型スタッキング (Type D), (b) アントラセン環の重なり度合, (c) ペア型構造のパッキング。青の枠：形成されたアントラセンのペア, 緑の枠：ベンジル基・*tert*-ブチル基, 結晶写真：(左) 透過光, (右) 蛍光顕微鏡写真（励起光 370 nm）。

は **2d** が 2 分子でペア型にダイマーを形成する Type I の水素結合様式をとり (図 19a)、今まで観てきたペア型の結晶構造と同様にアントラセン環がずれてスタッキングしていた (図 19b)。しかしながら、結晶全体の構造としては、これまでペア型の結晶構造で観られていたアントラセンペアとアルキル鎖部位が交互に重なるカラム構造や **2b** で観られたヘリンボーン型のシート状構造は観測されず、アントラセン環のペアがカルバメート基とエステル基の Bn 部位によって、効率よく分散された構造が観測された (図 19c)。これは化合物 **2b** と同様に Bn 基の体積が大きく、結晶のパッキングに影響を与えたと考えられる。これにより、アントラセンペアと Bn 基・*tert*-Bu 基とが交互に積層するカラム構造ではなく、より密にパッキングできる構造として、図 19c に示すパッキング構造となったと考えられる。しかしながら、化合物 **2b** と同じ水素結合様式の Type III をとらなかったのは、エステル基の大きさが **2b** の Pr 基よりも **2d** の Bn 基の方がさらに大きいためである。アントラセンのペアが形成される時、Bn 基である程度空間にゆとりができる。また Bn 基とカルバメート基の *tert*-Bu 基やアントラセン環との間に CH- π 相互作用が働く。この結果、結晶 **2d-G** は黄緑色の発光を示した。

続いて、針状結晶 (以降 **2d-B**) の構造について観ていく (図 20)。結晶 **2d-B** で観測された水素結合様式は Type II であり、カルバメート基同士で水素結合によりダイマーを形成していた (図 20a)。今まで観てきた Type II の水素結合様式では、これらのダイマーがさらに重なり、アントラセンのペアを形成した。しかしながら、この結晶 **2d-B** では、ペア型構造を構築せず、アントラセン環が少しずつ重なっていく階段状の連続体を構築した (図 20b, c)。その結果、アントラセン環の π 平面の重なりが非常に小さいため、結晶 **2d-B** は青色の発光

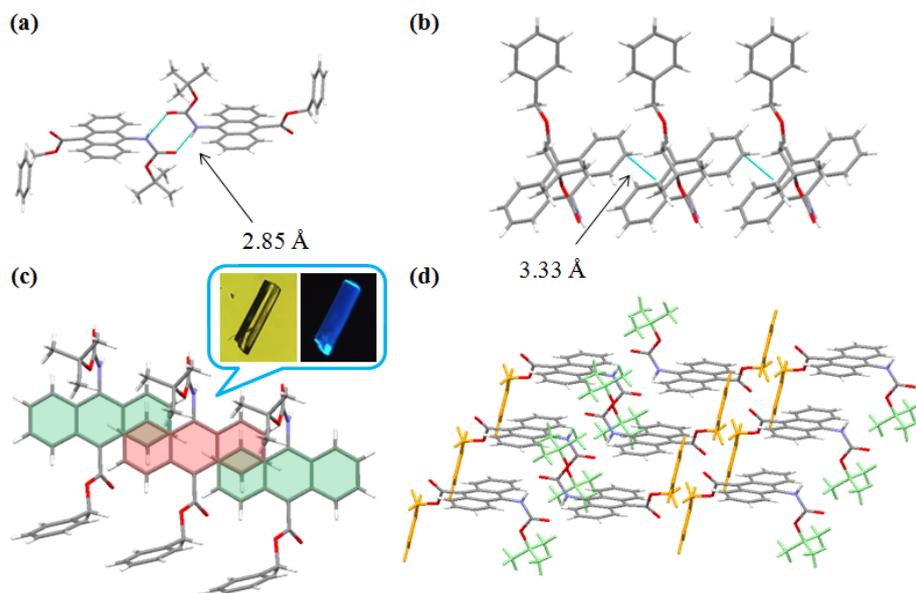


図 20. 結晶 **2d-B** の結晶構造と水素結合様式 (a) 水素結合様式(Type I), (b) アントラセン間の距離, (c) アントラセンのスタッキングと重なり度合および結晶の写真 (左:透過光, 右:励起光 (370 nm) 照射時), (d) 階段状の連続体によるパッキング構造.

を示した。こうした階段状の連続体は、化合物 **2d** のエステル基の Bn 基やカルバメート基の *tert*-Bu 基が並ぶことで他の連続体と壁で隔てられた構造となっていた (図 20d)。エステル基の Bn 基を黄色に、*tert*-Bu 部位を緑色に表示した。ペアを形成しなかった理由は、エステル基の Bn 基によるものであると考えられる。Type II の水素結合様式によるペア構造を構築するためには、カルバメート同士で形成されたダイマー同士が、さらにずれて、2つのアントラセン部位がスタッキングする必要がある。その際、カルバメートのアルキル部位とエステル基のアルキル部位とが近接し、うまくパッキングすることでペア型構造を構築する。しかしながら、化合物 **2d** のようにエステル基のアルキル部位が嵩高いと、カルバメートの *tert*-Bu 部位との間で、立体反発が起きてしまい、うまくパッキングができない。そのため、図 20d の様にエステル部位だけの層とカルバメート部位だけの層に分かれる事で、よりパッキングしやすい連続構造となったと考えられる。以上より、化合物 **2d** は結晶構造に応じて、青色と黄緑色の発光色を示す結果となった。さらに興味深い事に、結晶 **2d-B** は熱をかける事で、相転移を起こし、結晶の発光色も青色から、黄緑色に変化する現象が観察された。この転移した結晶は約 180 °C で融解した。一方、結晶 **2d-G** は結晶 **2d-B** と同じ融点である約 180 °C で融解するまで、転移せずに黄緑色の発光色を維持していた。こうした加熱により、多形結晶間で発光色が変化する現象は非常に限られており、ほとんど報告例がない¹⁴。

2つの結晶の融解過程を詳しく調査するために蛍光顕微鏡を用いて観察した (図 21)。結晶 **2d-B** は約 160 °C で加熱すると、約 4 分程度で青色発光から黄緑色発光の結晶に変化する様子が観察された。転移の過程は次に示す通りであった。結晶 **2d-B** は約 160 °C で加熱すると、少しずつ融け、その融液が結晶表面全体に広がった。この時、融液は発光しなかった。しばらくすると結晶表面の融液から、再結晶化が起こり、黄緑色に発光する部分が現れ始める。そして、黄緑色の発光部分が徐々に広がり、最終的に黄緑色発光の結晶となった。この結晶は前述の通り、結晶 **2d-G** と同じ融点 (約 180 °C) において、再度加熱した時、完全に融解するのが観察された。一方、結晶 **2d-G** は融解するまでに、発光色の変化は観察さ

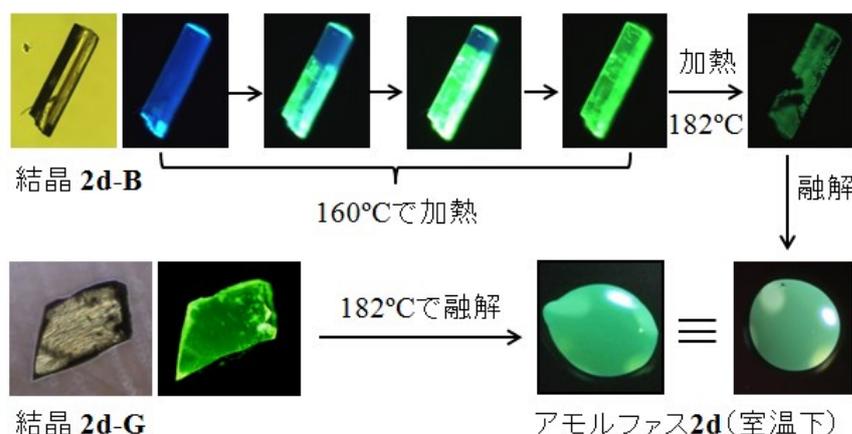


図 21. 蛍光顕微鏡を用いた結晶 **2d-B** および **2d-G** の融解過程の観察 (励起光 370 nm).

れなかった。さらに加熱融解後 **2d-G** および **2d-B** の融液は発光せず、融液を室温に冷やすと黄緑色に発光するアモルファス **2d** を得た。結晶 **2d-B** および **2d-G**、アモルファス **2d**、エタノール溶液 (1.1×10^{-6} M) での発光スペクトルを図22に示す。結晶 **2d-B** は青線、結晶 **2d-G** は赤線、アモルファス **2d** は緑線で示す。結晶 **2d-B** は 466 nm、結晶 **2d-G** は 521 nm で極大発光波長を示した。アントラセン環同士の重なり度合が大きく発光波長に反映している。またアモルファス状態では、結晶 **2d-G** とほぼ同じ 522 nm に極大発光波長を示し、よく似た波形となっていた。この事から、アモルファス状態でも、アントラセン環のペアは維持されていると考えられる。さらに **2d** は他のアントラセンカルバメート誘導体と同様にエタノール溶液中（分散状態）では、発光を示さなかった。図23に結晶 **2d-G** と **2d-B** の融解過程における示差走査熱量分析 (DSC) 結果を示す。昇温速度は 3 °C /min で行なった。測定の結果、結晶 **2d-B**（青線）は 133-153 °C での温度範囲で約 1.5 cal/g の吸熱が観測され、相転移が起きている事が分かった。また、結晶 **2d-G** と **2d-B** は 178-180 °C において、鋭いピークが観測され、2つの結晶の融点がほぼ同じである事が分かった。これは蛍光顕微鏡観察の結果とほぼ一致している。結晶 **2d-B** の転移後の結晶が結晶 **2d-G** と同じものであるか

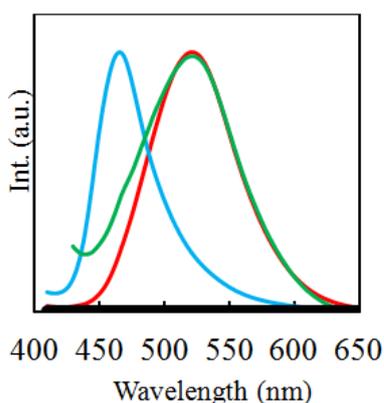


図 22. 結晶 **2d-B**（青線）および **2d-G**（赤線）、アモルファス **2d**（緑線）、エタノール溶液（黒線）の発光スペクトル。

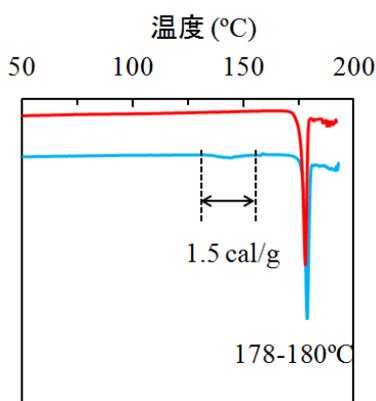


図 23. 結晶 **2d-G** および結晶 **2d-B** の示差走査熱量分析 (DSC) 測定, 赤線: 結晶 **2d-G**, 青線: 結晶 **2d-B**.

確認するために、結晶 **2d-B** の加熱前後での単結晶 X 線回折測定による調査を試みた。まず、加熱前に結晶 **2d-B** の単結晶 X 線回折測定を行ない、結晶構造を確認した後、10 分間 160 °C で加熱した。結晶の発光が青色から黄緑色に変化した事を確認した後、加熱前と同様に結晶の単結晶 X 線回折測定を行なった。しかしながら、仮測定段階で格子パラメータが加熱前のものとほぼ同一であった。従って、加熱による転移は結晶表面のみで起きていると考えられる。さらに粉末 X 線測定 (XRD) を行ない、結晶 **2d-B** の転移過程を調査した (図 24)。赤線と黒線はそれぞれ単結晶 X 線回折測定から、再現した XRD パターンである。赤線は結晶 **2d-G** のもので黒線は結晶 **2d-B** のものである。また、結晶 **2d-B** の室温下で測定した XRD が青線であり、さらに 140 °C で 15 分間加熱した後、140 °C 下で測定した XRD が緑線である。黒線と青線から、加熱前は結晶 **2d-B** の構造をとっている事が確認された。しかしながら、これを 140 °C で 15 分間加熱した XRD (緑線) は、結晶 **2d-B** (黒線、青線) や結晶 **2d-G** (赤線) のものとは異なり、ほとんど回折ピークが見られない。これは、140 °C で加熱により結晶 **2d-B** から、結晶 **2d-G** への転移が起きているが、結晶性が悪いため、粉末 XRD 測定でピークが見られなかったと考えられる。よって、前述した加熱後の黄緑色の発光は、結晶表面の相転移によるものであると考えられる。

ここでペア型構造をとる結晶 **2d-G** の発光種の判別を試みた。しかしながら、**2d** は他のカルバメート誘導体と同様に溶液中で発光を示さない。よって、**2d** のモノマー発光を得るために PMMA を用いたフィルムを作製した。化合物 **2d** とポリマーは、質量比 1 : 100 で混合した。得られたフィルムを用いて、発光スペクトルおよび励起スペクトルを測定した。結晶 **2d-G** とフィルム状態、エタノール溶液の発光スペクトルおよび結晶 **2d-G** とフィルム状態の励起スペクトルを合わせて図 25 に示す。化合物 **2d** のフィルム状態における発光スペクトルはアントラセンの振動準位による微細構造を示すスペクトルではないが、結晶 **2d-**

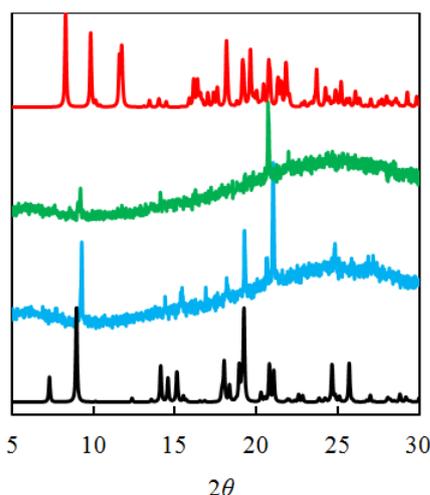


図 24. 結晶 **2d-B** の粉末 X 線測定, 黒線 : 結晶 **2d-B** の単結晶 X 線回折測定からの粉末 X 線パターン, 室温下での結晶 **2d-B**, 緑線 : 140 °C 下での結晶 **2d-B**, 赤線 : 結晶 **2d-G** の単結晶 X 線回折測定からの粉末 X 線パターン.

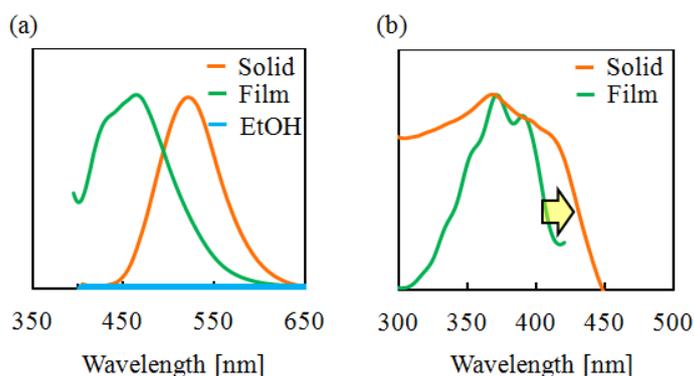


図 25. 化合物 **2d** の (a) 発光スペクトルと (b) 励起スペクトル (結晶 **2d-G** : 橙黄色, フィルム状態 : 緑線, エタノール溶液 : 青線).

G よりも短波長の発光を示した。しかし、フィルム状態での励起スペクトルからは、アントラセンの振動準位が現われるスペクトルが観測された。一方、結晶 **2d-G** では、発光スペクトルはフィルム状態のものよりも長波長側に観測された。また、励起スペクトルはフィルム状態のものよりも、励起末端波長が長波長側へ広がっている事が観測された。従って、結晶 **2d-G** の発光もまたダイマー発光であると判別する事ができた。ここで、フィルムを作製する際、**2d** と PMMA との配合比を変化させ、発光色の調節を試みた。化合物 **2d** と PMMA の質量比を 1 : 100、1 : 20、1 : 1 で、作製したフィルムの発光スペクトルを測定した。発光スペクトルと質量比 1 : 100 と 1 : 1 で作製した **Film (1:100)** と **Film (1:1)** の写真を図 26 に示す。PMMA に対して、化合物 **2d** の割合を増加させていくとより長波長側へとシフトする事が観測された。これは **2d** が増加するとポリマーへの分散が不十分となり、一部の化合物 **2d** の分子がペアを形成し、その状態でポリマーに担持されるからであると考えられる。

結晶 **2d-B** および **2d-G**、**Film (1:100)** と **Film (1:1)** の蛍光寿命と発光量子収率、アントラセン環の π 平面の重なり度合を表 3 に示す。ただし、結晶 **2d-B** は連続的にアントラセン環が重なっていくので、アントラセン環の π 平面の重なり度合は、ペアとなる 2 枚のアントラセン環の π 平面の重なりから算出した数値を用いる。結晶 **2d-B** は蛍光寿命測定より、数 ns の蛍光寿命を持っている事が分かった。この事から、結晶 **2d-B** の発光はモノマー発光である。また発光量子収率は 0.077 と低い値となった。これは、結晶 **2d-B** はペア型構造をとっておらず、アントラセン環が階段状に連続的に重なった構造となっているため、エネルギー移動等により、自己消光が起こり易いからであると考えられる。一方、結晶 **2d-G** の発光の場合、蛍光寿命測定より、135 ns の蛍光寿命を持っており、図 25 の結果と照らし合わせて、ダイマー発光であると判別できる。また発光量子収率は 0.38 であり、結晶 **2d-B** の値よりも約 5 倍効率よく発光する事が判明した。これは、結晶 **2d-B** がアントラセン環の連続構造であるのに対し、結晶 **2d-G** はアントラセン環が 2 分子でペアを形成し、3 次元的に隔離分散した構造 (図 19) であるため、分子間でのエネルギー移動が起こりにくく、自己消光

が抑制されたからと考えられる。続いて、**Film (1:100)** と **Film (1:1)** の蛍光寿命と発光量子収率について、考察する。蛍光寿命測定の結果より、**Film (1:100)** の寿命は 8.6 ns となり、モノマー発光である事が分かった。一方、**Film (1:1)** では、蛍光寿命が 2 種類の励起種が観測された。発光の内訳は、寿命が 58 ns のダイマー発光が 44%、6.7 ns のモノマー発光が 56% で混在していた。また発光量子収率は、**Film (1:100)** が 0.44、**Film (1:1)** が 0.18 であった。**Film (1:100)** が、同じモノマー発光を示すにもかかわらず、結晶 **2d-B** よりも、発光量子収率が約 6 倍高い理由は、ポリマーにより、化合物 **2d** の分子が効率よく分散されているからであると考えられる。また **Film (1:1)** の蛍光寿命と発光量子収率の結果から、ポリマー中での化合物 **2d** 分子の分散が不十分であり、モノマー状態のものとペアを形成しているものが混在していると考えられる。また発光量子収率が **Film (1:100)** の値よりも低くなった理由は、ポリマー中での分散が不十分であるため、分子間のエネルギー移動により、自己消光が起こり易いためと考えられる。また他のカルバメート誘導体と同様に、アントラセン環の π 平面の重なり度合に応じた発光波長の違いを読み取る事ができる。結晶 **2d-B** では、アントラセン環同士の重なりは 13% と小さく、そのため発光波長も結晶 **2d-G** のものよりも短波長であり、前述したように発光種はモノマーであった。また結晶 **2d-G** では、アントラセン環同士の重なりは 66% と大きく、ペア型の結晶で重なりが比較的大きい **1a-c** や **2a** のものと同様に、長波長 (521 nm) の発光を示した。この事から、**2d** でもアントラセン環の π 平面の重なり度合が発光波長に影響を与える事が確認できた。

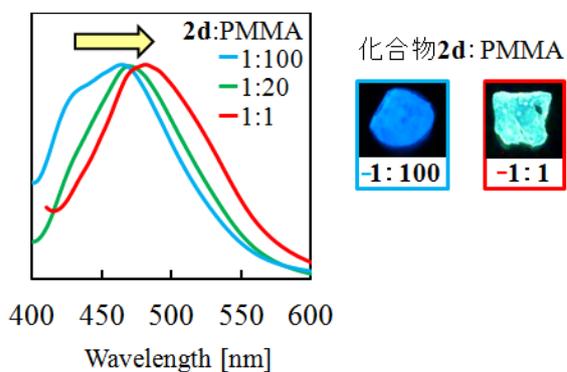


図 26. 化合物 **2d** と PMMA の配合比による発光変化と作製したポリマーフィルムの蛍光写真 (励起光 : 365 nm).

表 3. 化合物 **2d-B, G, Film** の蛍光寿命と発光量子収率、アントラセン環の重なり度合.

Compound	H-bonding pattern	Emission λ_{em} (nm)	Lifetime (ns, χ^2)	Quantum yield (Φ_{PL})	Degree of π -overlapping (%)
2d-B	Type II	466	3.1 (1.23)	0.077	13
2d-G	Type I	521	135 (1.09)	0.38	66
Film (1:100)	—	463 (br)	8.6 (1.37)	0.44	—
Film (1:1)	—	481	58, 6.7 (1.29)	0.18	—

(8) 化合物 3, 4 の結晶構造および観測された水素結合様式

これまで述べてきた化合物 **1a-e**, **2a-d** の結晶構造と比較するためにエステル基を持たないモノカルバメート誘導体 **3** およびジカルバメート誘導体 **4** の結晶構造について調査した。図 27 に **3** の結晶構造を示す。化合物 **3** はカルバメート同士での Type II 型の水素結合により、ダイマーを形成していた (図 27a)。これらのダイマーがずれてスタッキングしたアントラセンのペアを形成した (図 27b)。これまで述べてきたエステル-カルバメート系と同様に、ペア中のアントラセン環同士の距離は 3.40 \AA であり、ふたつのアントラセン環がずれてスタッキングしている。しかしながら、アントラセン環の π 平面同士の重なりはエステル-カルバメート系のものに比べて小さい。これは水素結合部位が一カ所であり、またアントラセン環のペア間を隔てるアルキル部位も、ひとつしかないためである。化合物 **3** はエステル-カルバメート系と比べ、アルキル部位の体積は小さい。そのため、分子間の空間を埋め、より密にペア間のパッキングが起こるように、ペア中でのアントラセン環同士のずれが大きくなったと考えられる。また、**3** はカルバメート基とアントラセンのペアにより、層状にパッキングした構造をしていた (図 27c)。しかしながら、形成されたアントラセンのペアは層内の隣接するアントラセンのペアと近接している。

一方、化合物 **4** の結晶構造では、2つのカルバメート基が Type II の水素結合により連続体を形成するネットワーク構造となった (図 28a)。これらの連続体のアントラセン部分がさらにスタッキングする事により、結晶 **2d-B** で見られた階段状にアントラセンが重なった構

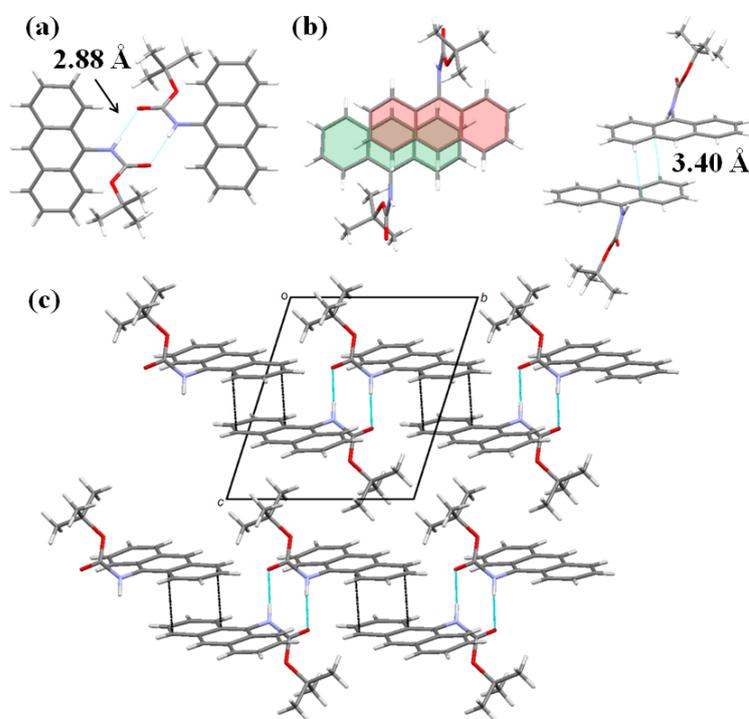


図 27. 化合物 **3** の結晶構造 (a) カルバメート基同士の水素結合, (b) アントラセンのペア型構造, (c) カルバメート基とアントラセンのペアによる層状パッキング.

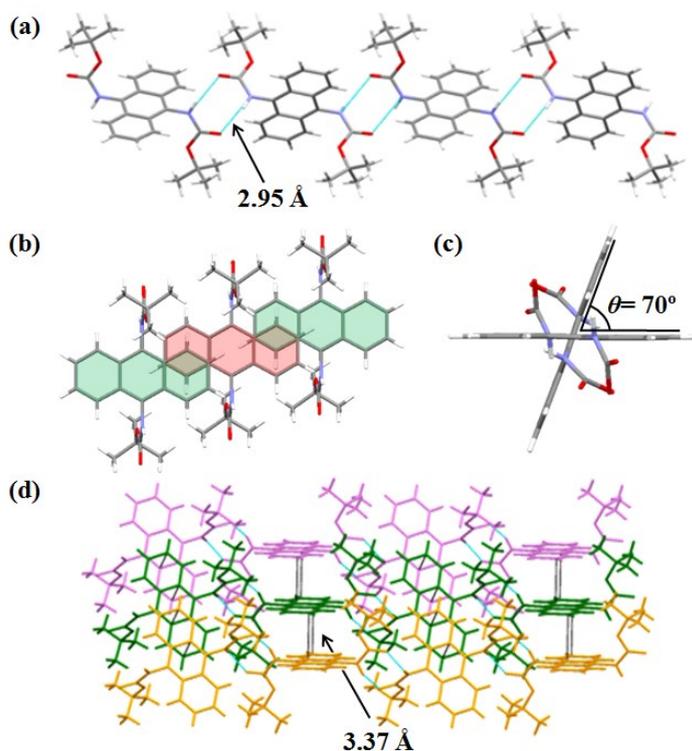


図 28. 化合物 4 の結晶構造 (a) カルバメート基同士の水素結合による水素結合ネットワーク, (b) アントラセンのペア型スタッキング, (c) 隣接する水素結合ネットワーク間におけるアントラセン環同士のなす角, (d) 2種類の階段状のパッキング構造.

造が観測された (図 28b)。この時、2つのカルバメート基は *anti*-配座をとっており、また水素結合している隣接したアントラセン同士は同一平面上にはなく、互いに約 70° ねじれた配向をとっている (図 28c)。従って、アントラセン環が階段状に積み重なった層が交互にねじれてパッキングした構造を構築した (図 28d)。

以上より、カルバメート基が1つである場合では、ペア型構造を構築する事はできても、他のペアから隔離されていないため、発光効率の低下を招くと考えられる。またカルバメート基が2つある場合、カルバメート基同士の水素結合による連続体を形成しやすく、ペアを形成しにくいと考えられる。これはカルバメート基が水素結合を形成する際、窒素原子上の水素原子がドナーとして働き、カルボニル基やアルコキシ基がアクセプターとして働くためである。従って、連続的な水素結合の形成がしにくく、かつペア型にアントラセンを並べるためには、カルバメート基とは異なるドナーのみ、あるいはアクセプターのみとして、働く置換基が必要であると考えられる。本研究の系では、エステル基が水素結合のアクセプターとしてのみ働き、さらに分子の対称性を崩す働きもしている。このため、連続構造ができにくくなり、ペア型にアントラセンが配列したと考えられる。

(9) 化合物 3, 4 の発光特性 (発光スペクトル、蛍光寿命および発光量子収率)

化合物 3 および 4 の結晶構造や水素結合様式と光学特性との関連を調べるために発光スペクトルの測定、蛍光寿命および発光量子収率の測定を行った。発光スペクトル測定は溶液 (1.0×10^{-4} M) および結晶状態ともに 360 nm の励起光を用いて行った。化合物 3 および 4 の発光スペクトルを図 29 に示す。結晶状態では、3 の極大発光波長は 475 nm に、4 のそれは 468 nm に観測された。また、3 および 4 はエタノール溶液中で、弱い発光を示し、3 の極大発光波長は 417 nm に、4 のそれは 428 nm に観測された。これは AIE 特性を示したエステル-カルバメート系とは異なる。

蛍光寿命と発光量子収率、アントラセン環の π 平面の重なり度合を発光波長と合わせて、表 4 に示す。ただし、結晶 4 は連続的にアントラセン環が重なっていくので、アントラセン環の π 平面の重なり度合は、ペアとなる 2 枚のアントラセン環の重なりから算出した数値を用いた。蛍光寿命の測定より、3 と 4 から、2 種類の励起種が観測された。発光の内訳は、3 の場合、寿命が 31 ns のダイマー (エキシマー) 発光が 93%、3.1 ns のモノマー発光が 7% で混在していた。この長寿命の発光の割合が多いという結果は、結晶構造中でアントラセン環同士がペアを形成している事に起因している。一方、4 の場合、寿命が 11 ns の発光が 80%、3.5 ns のモノマー発光が 20% で混在している。ここで化合物 4 の結晶構造中では、アントラセン環の連続構造が観測されているが、これは結晶 2d-B で見られたものとよく似ている。この事から、結晶 2d-B の蛍光寿命の結果を考慮すると、4 で見られた発光種もモノマーである可能性が高い。従って、寿命が 11 ns の発光は、モノマー発光か、ダイマー (エキシマー) 発光かを判断するのは難しい。また発光量子収率の結果から、3 の発光効率

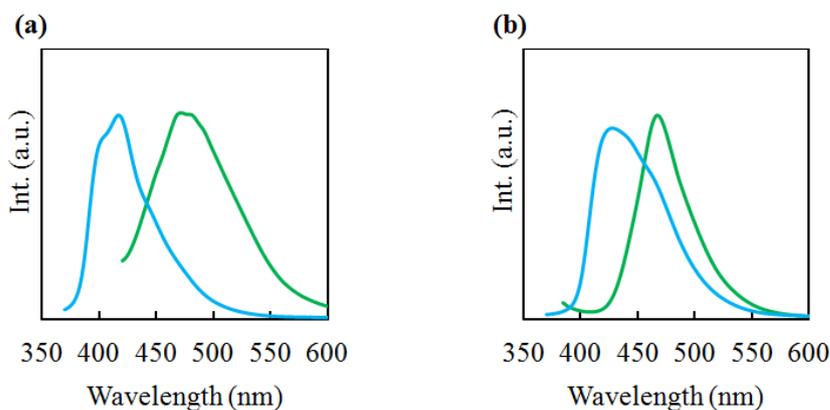


図 29. 化合物 3 および 4 の発光スペクトル, 青線: エタノール溶液, 緑線: 結晶状態.

表 4. 化合物 3, 4 の蛍光寿命と発光量子収率、アントラセン環の重なり度合.

Compound	Emission λ_{em} (nm)	Lifetime (ns, χ^2)	Quantum yield (Φ_{PL})	Degree of π -overlapping (%)
3	475	31, 3.1 (1.14)	0.033	38
4	468	11, 3.5 (1.06)	0.14	14

0.033 であり、**4** は 0.14 であった。化合物 **3** の結晶構造の箇所で述べた通り、ペア型構造であるにもかかわらず、発光効率が低いという結果となった。また **4** の場合では、**3** よりも効率が良いが、ペア型構造ではなく、アントラセン環同士が連続して重なる構造であるため、高効率な発光とならなかったと考えられる。さらに、アントラセン環同士の π 平面の重なり度合は、それぞれ **3** は 38%、**4** は 14% とどちらも小さく、発光も他のペア型結晶のものよりも短波長よりである事が分かった。この結果からも、発光波長とアントラセン環の π 平面の重なり度合との間に相関性がある事が判明した。

(10) 化合物 **1a**, **1c**, **1e** および化合物 **2a-d** の AIE 特性の調査

一般的に発光性分子は、溶液中などの分散状態では、モノマー発光を示し、固体などの凝集状態ではエネルギー失活により、自己消光する事が多い。逆に分散状態では発光せず、凝集状態で発光を示す性質は AIE 特性と呼ばれ、近年注目を集めている。この AIE 特性が発現する要因として、次の4つが挙げられる。全ての場合で、励起エネルギーが発光以外に消費されるため、発光が消光する。(1) 回転阻害 RIR (restriction of intramolecular rotation) effect¹⁵ (2) 電荷移動による CT or TICT 阻害 (twisted intramolecular charge transfer)¹⁶ (3) ケト-エノール互変異性による阻害 ES IPT (excited state intramolecular proton transfer)¹⁷ (4) イオンペアの形成¹⁸。特に回転阻害による AIE 特性が多く報告されている。回転阻害は分子の自由回転が阻害される事により、引き起こされる。分子の自由回転が阻害されると発光のための励起エネルギーが分子の回転エネルギーに消費されてしまい、自己消光を起こす。従って、効率よく AIE 特性を発現させるためには、束縛回転を引き起こす置換基を導入し、なお且つ固体状態で発光部位の積層化を抑制して、自己消光を防ぐ分子設計が必要となる。従って、発光部位が重ならず凝集するため、固体状態で発現する発光は、モノマー発光となる。しかしながら、この本研究の固体(結晶)状態で発現する発光種は、前述の通りダイマーであり、AIE 特性を有する系としては非常に珍しいものである。さらに、この系で見られる AIE 特性について調査するために、水素結合様式 Type I-IV それぞれの化合物の代表的な例としての **1a** および **1c**、**2b**、**1e** に加えて、多形結晶が発現する **2d** を用いて、エタノール-水系の AIE 特性を調査した。溶液の濃度 (1.0×10^{-4} M) を一定にして、エタノールと水の体積割合を変え、凝集化過程の吸収および発光スペクトルを測定した。吸収スペクトルでは、溶液中で凝集化が起こると散乱によって、ベースラインが上昇する現象が生じる。この現象を利用して、吸収スペクトルのベースラインが上昇した際の溶液を用いて、発光スペクトルを測定した(図 30)。測定の結果、**1a-e**、**2b** および **2d** はすべて、水の割合が増加するに従って、凝集化(吸収スペクトル)が起こり、それに伴い発光強度が増加していく事が観察された。化合物 **1a** および **1c** は結晶状態とほぼ同じ波長の発光が観測された。しかしながら、興味深い事に結晶状態ではモノマー発光を示す **1e** やペア型でも比較的短波長 (479 nm) ではあるが発光を示す **2b**、また多形によって異なる発光色を示す **2d** は、いずれも凝集状態において、長波長(約 500 nm)の発光を示した。これは、結晶状態

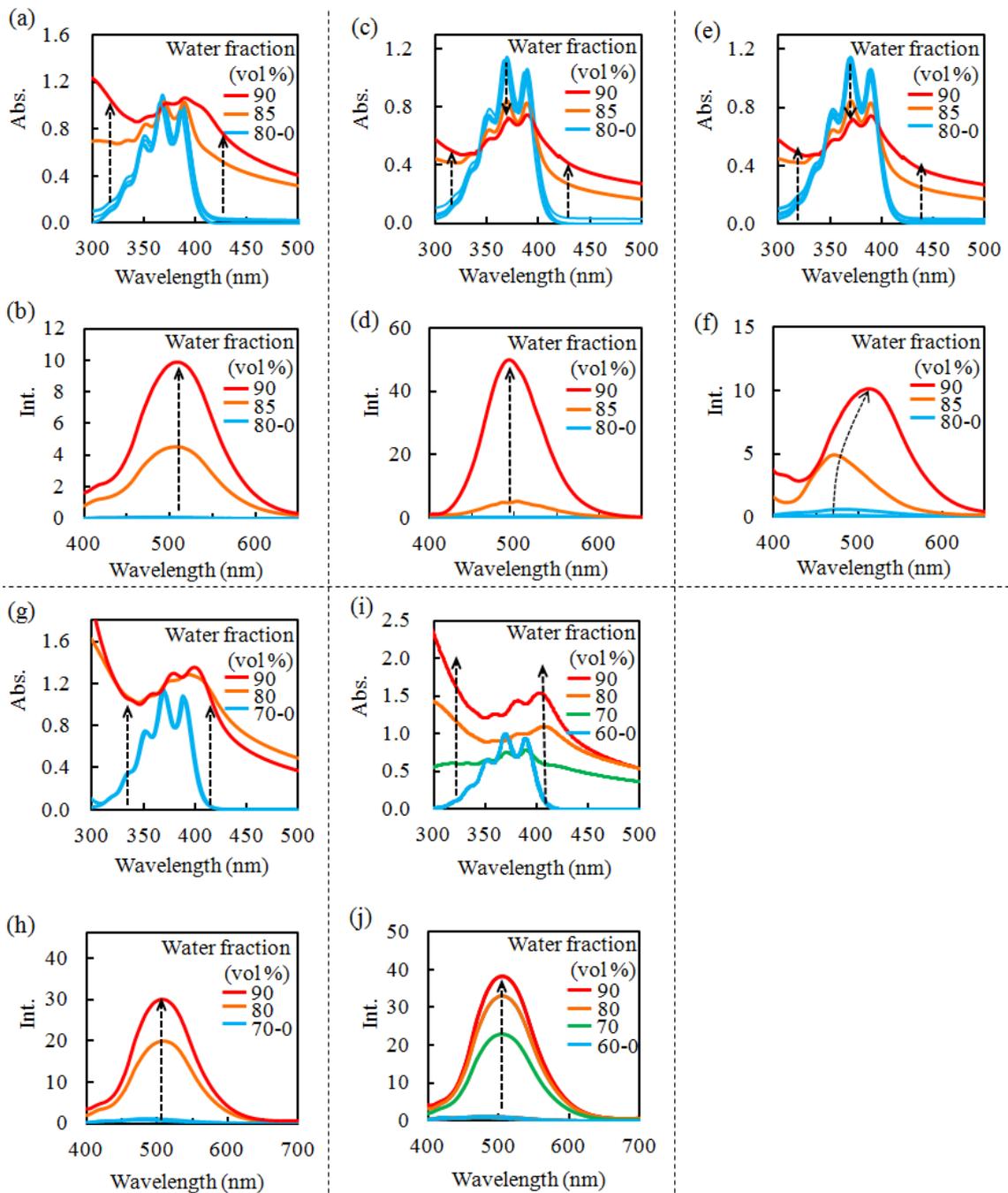


図 30. エタノール - 水系の吸収スペクトルと発光スペクトル (1.0×10^{-4} M), (a) **1a**, (c) **1c**, (e) **1e**, (g) **2b**, (i) **2d** の吸収スペクトル, (b) **1a**, (d) **1c**, (f) **1e**, (h) **2b**, (j) **2d** の発光スペクトル.

での水素結合様式に関係なく、凝集状態において、アントラセンカルバメート誘導体分子がペアを形成している事を示している。

モノマー発光を示す **1e** が凝集状態で長波長の発光を示す理由を考察する。結晶状態では、分子が配列して最密に充填されているが、これは結晶化の際に空間を埋める事が優先され

るからである。そのため、**1e** がペアを形成したとしても、結晶化の際に最密充填できない場合、異なる分子配列が採用され、ペア型結晶とはならない。一方、凝集状態で形成された **1e** のペアは分子間での配列やパッキングには関係ない。従って、結晶状態とは異なり、凝集状態ではペアが維持される。

次にペア型結晶であるが、比較的短波長 (479 nm) の発光を示す **2b** について考察する。結晶中の **2b** は化合物 **1e** の場合と同様に、最密充填が優先され、ペア型に配列するが、アントラセン環の π 平面同士のずれは大きく、重なり面積が小さい。これにより、比較的短波長 (479 nm) の発光を示す。しかしながら、凝集状態では、ペア中のアントラセン環同士のスタッキングが優先し、重なり面積が増加する。これにより、長波長 (約 500 nm) の発光を示すと考えられる。

化合物 **2d** の場合、結晶状態において、ペア型構造と階段状の連続体の2種類の構造が確認されている。凝集状態でペア形成が優先するのは、アントラセン環のペアの方が連続体よりも、アントラセン環の π 平面同士の π - π 相互作用による安定化が大きいためであると考えられる。これは、図 22 で示した通り、アモルファス状態であっても、ペア形成を維持する結果からも支持される。

以上より、この系において、ペア形成自体は比較的容易に起こり得る事象であるということが分かった。

さらに、AIE 特性の発現要因を調査するために、核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定により溶液中での立体配座を調査した。この系の代表例として、**1a** を用い、その ^1H NMR スペクトルを考察する。重溶媒として、重クロロホルム (CDCl_3)、重メタノール ($\text{MeOD-}d_4$)、重ジメチルスルホキシド ($\text{DMSO-}d_6$) を用い、濃度 (約 10^{-2} M) 一定で測定し、溶媒効果を調査した。各溶媒の ^1H NMR スペクトルを図 31 に示す。また、溶液中における **1a** のとり得る立体配座を示す (図 32)。 ^1H NMR 測定の結果から、重溶媒のいずれにおいても室温下でアントラセン環のペリ位 (図 32a の赤い円) とカルバメート基のアルキル部位のプロト

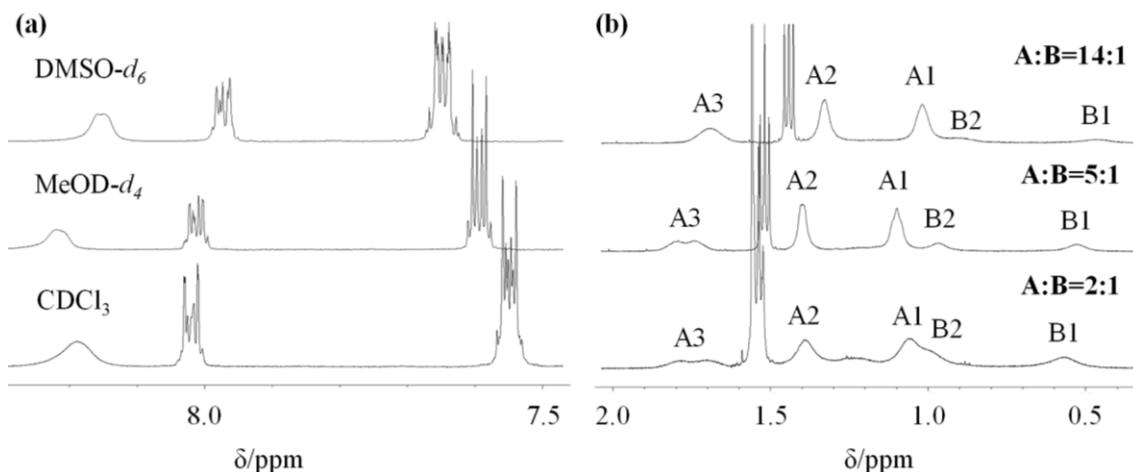


図 31. 化合物 **1a** の溶媒ごとの ^1H NMR スペクトル (24 °C).

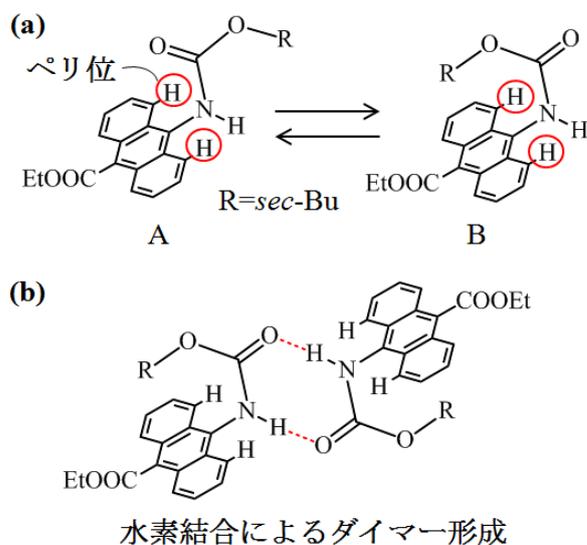


図 32. 化合物 **1a** の溶液中での立体配座, (a) 配座 A および B の平衡関係, (b) 配座 B でのダイマー形成.

ンに由来したブロードなピークが観測された。これはアントラセン環のペリ位によりカルバメート基の回転が束縛されている事を示している。この回転阻害によりカルバメート基のアルキル部位由来のピークが2種類観測された。溶液中でカルバメート基の回転阻害により、**1a** が2つの配座 (図 32a の A と B) をとっている事を示している。さらに、溶媒ごとに配座 A および B の存在割合が異なる事が分かる。これは **1a** の分子間で働く水素結合を考慮する事で説明する事ができる。溶液が重クロロホルムの時、A と B の、割合は2 : 1 である。重クロロホルム中では、分子間の水素結合は溶媒による影響を受けないため、ある割合で図 32b に示すダイマーが形成されると考えられる。したがって、アントラセン環の遮蔽効果により高磁場に化学シフトを持つプロトンを持つ配座 B の割合が比較的高くなったものと思われる。しかし重メタノール溶液中では、この分子間の水素結合が切断されやすくなる。これにより、ダイマー形成が阻害され、A と B の割合が5 : 1 へと変化し、配座 A の存在割合が増加する。重ジメチルスルホキシド溶液中では、より強く分子間の水素結合が切断されたため、配座 A の存在割合がさらに増大したと考えられる。ここで配座 A および B のプロトンの化学シフトについて、重クロロホルム溶媒中のスペクトルについて考察する。まず配座 A の場合では、**1a** のカルバメート基の *sec*-Bu 基の3種類のブロードなピークが観測されている。配座 A の場合、*sec*-Bu 基はアントラセン環から遠く離れた位置にある。このため、アントラセン環の環電流の影響をほとんど受けない。これに対し、配座 B の場合では、*sec*-Bu 基はアントラセン環の遮蔽効果を受けることになる。しかしながら、ピークがブロードで強度が小さい。一番高磁場側に現れるピークについて考察する。このピークの化学シフトは約 0.56 ppm であり、おそらく、*sec*-Bu 基の最末端のメチル基プロトンであると予測できるが、かなり高磁場なプロトンの化学シフト値である。これは配

座 B をとった時、*sec*-Bu 基がアントラセン環の上方に来るため、アントラセン環による遮蔽効果を受けるためである。こうした、プロトンの化学シフト値から、分子の立体配座を調査するために DFT (density functional theory) 計算を行い、**1a** の配座 A と B 間のエネルギー差とそれぞれのプロトンのシフト値を計算した。計算には Gaussian 09 を用い、汎関数として B3LYP を用いて、基底関数を 6-311+G(d) で計算を行った。化合物 **1a** のカルバメート基とエステル基を溶液中の想定される立体配座 *anti*-型に限定し、図 32a の配座 A および B を初期構造として計算した。その結果、配座 A および B のエネルギー差はほとんどなかった (0.17 kcal/mol)。メチル基、メチレン基のプロトンの化学シフトはそれぞれのプロトン 3 個または 2 個のシフト値の平均値とした。配座 A および B の実測値と計算値を表 5 に示す。また計算による配座 A および B の最安定配座を図 33 に示す。表 5 と図 33 より、実測値と同様に計算値でも、配座 A に由来する化学シフト値は B のものよりも低磁場側である事が確認された。従って、配座 B は計算結果からもアントラセン環の環電流による遮蔽効果を受けている事が裏付けられた。

¹H NMR スペクトルから、アントラセン環のペリ位の水素原子とカルバメート基との間での回転障害が判明したが、その詳細を調査するために温度可変 ¹H NMR 測定を行った。高温側で測定するために重溶媒として DMSO-*d*₆ を用いた。図 34 に温度可変 ¹H NMR スペクト

表 5. 化合物 **1a** の NMR スペクトルの実測値と計算値 (DFT 計算 (B3LYP/6-311+G(d))).

Conformaion	Observed shift value (ppm)			Calculated shift value (ppm)		
	1	2	3	1	2	3
1a-A	1.02	1.33	1.69	1.25	1.32	1.90
1a-B	0.46	0.91		0.15	1.11	1.28

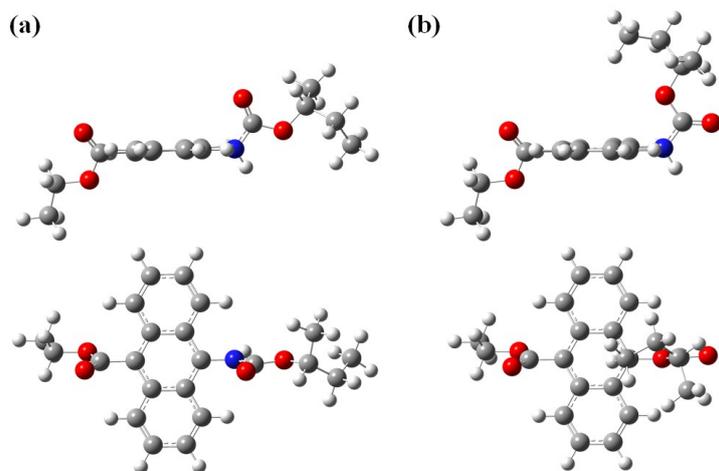
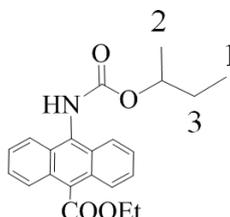


図 33. 化合物 **1a** の最適化構造 (DFT 計算 (B3LYP/6-311+G(d))), (a) 配座 A の側面図および上面図, (b) 配座 B の側面図および上面図.

ルを示す。下から順に 24 °C (室温)、50 °C、90 °C、120 °C で測定した ^1H NMR スペクトルである。図 34 より、室温ではブロードであった低磁場のアントラセン環のペリ位のプロトンのピークが 50-90 °C にかけて、徐々にシャープなピークへと変化した。また高磁場側では、カルバメート基の *sec*-Bu 基由来の 2 種類のブロードなピークが見られていたが、120 °C では融合して鋭い 3 重線と 2 重線が観測された。このことから、24 °C (室温下) で観測された配座 A1 および B1 のブロードなピークは *sec*-Bu 基の末端メチル基 (表 5 の構造式の 1 番炭素) であり、A2 のブロードピークが側鎖のメチル基 (表 5 の構造式の 2 番炭素) である事が分かった。これらの結果より、この系ではアントラセン環のペリ位とカルバメート基との間で回転障害がある事が分かる。この 2 つの配座 A, B 間の自由エネルギー差を求める事を試みた。しかしながら、図 34 の温度可変 ^1H NMR スペクトルの結果から、配座 A と配座 B の存在比の差が大きく、配座 B 由来のピークがかなりブロードであり、融合温度を決定できなかった。

さらにこの回転障害が溶液中で発光しない原因であるかを確認するために溶液を凍結させた際の発光の有無を調査した。使用する溶媒は、凍結させた時、透明な glass 状態となる剛性溶媒として、EPA (ether-pentane-alcohol) を用いた。EPA はジエチルエーテルとイソペン

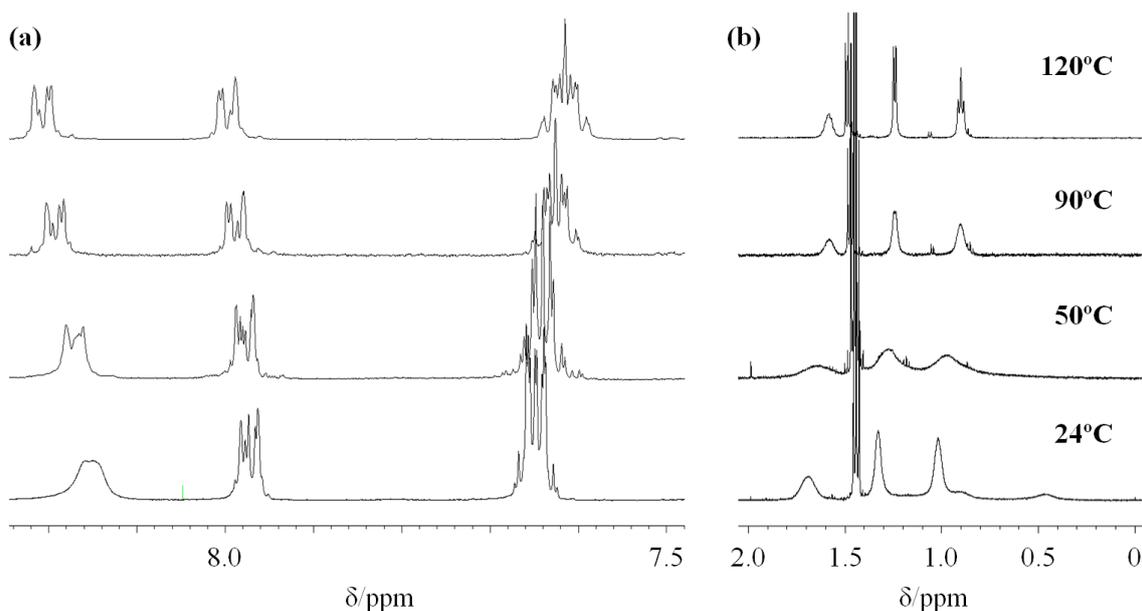


図 34. 化合物 1a の温度可変 ^1H NMR スペクトル (DMSO- d_6 溶液).

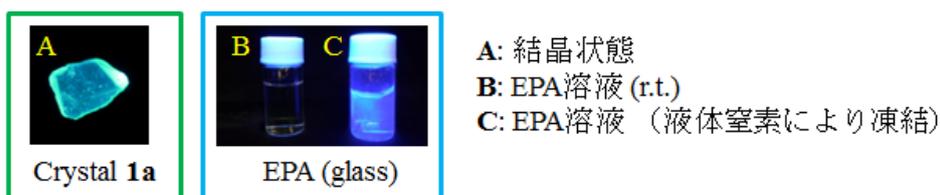


図 35. 化合物 1a の結晶写真と EPA 溶液の写真, 励起光波長: 360 nm.

タンとエタノールを体積比 5 : 5 : 2 で混合して調製した。図 35 に **1a** の結晶の蛍光顕微鏡写真と合わせて、EPA 溶液 (1.1×10^{-2} M) の室温下と液体窒素による凍結状態での写真を示す。図 35 より、室温下で発光を示さない EPA 溶液は液体窒素で凍結する事で発光を示した。また結晶状態での発光と比べ、明らかに青色発光 (モノマー発光) を発現している。これは凍結される事で EPA 溶液中の **1a** の分子が分散したままで分子運動が停止するためである。これにより、励起エネルギーを分子運動で消費されないため、モノマー発光を発現する。従って、分子運動を止める事で発光が復活した事から、溶液中で発光を示さない理由 (= AIE 特性の発現要因) は分子内の回転障害であると判明した。

(1 1) 化合物 **1f-i** の赤外吸収(IR)スペクトルと発光スペクトル、蛍光寿命

次に結晶構造を確定する事が出来なかった **1f-i** について考察する。化合物 **1f-i** もまた他のカルバメートエステル系と同様に固体状態で発光を示し、溶液状態では発光を示さない、AIE 特性を有していた。固体および溶液中での分子の状態を調査するために赤外吸収 (IR) 測定を行った。溶液状態での測定では、溶媒にクロロホルム (濃度 : 約 10^{-2} M) を用いた。比較のために **1a-i** の IR スペクトルも含めた図を図 36 に示す。高波数 ($3100-3500 \text{ cm}^{-1}$) 側にカルバメート基の N-H 部位による伸縮振動 (ν_{NH}) が観測されているが、**1f-i** 全ての場合で、クロロホルム溶液中のものに比べ、固体状態の方が低波数側にシフトしている事が分

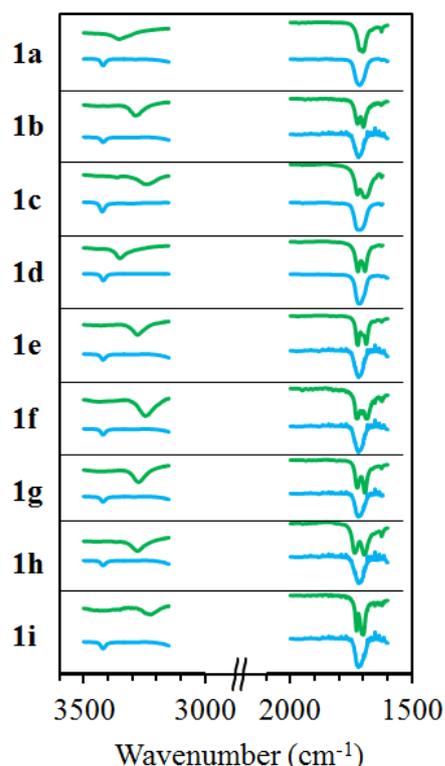


図 36. 化合物 **1a-i** の IR スペクトルにおける ν_{NH} および $\nu_{\text{C=O}}$, 緑線 : 固体状態, 青線 : クロロホルム溶液 (濃度 : 10^{-2} M).

かる。この低波数側へのシフト現象は、水素結合により起こる事が知られている。従って、この ν_{NH} での低波数シフトは、固体状態でカルバメート基の N-H 部位が、クロロホルム溶液中よりも強く水素結合している事を示している。また、低波数 ($1650\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$) 側に現れるカルバメート基およびエステル基のカルボニル (C=O) 部位による伸縮振動 ($\nu_{\text{C=O}}$) は、溶液中ではブロードなピークが、固体状態では **1a** を除いて、2つのピークとして見えている。従って、カルバメート基またはエステル基の $\nu_{\text{C=O}}$ が低波数側へシフトしている事が分かる。また、 $\nu_{\text{C=O}}$ のシフトの割合は **1a** では、 1715 cm^{-1} から 1702 cm^{-1} への低波数シフトであり、同様のシフトが全ての化合物で見られ、カルバメート基またはエステル基、若しくはカルバメート基とエステル基の両方のカルボニル部位が水素結合に関与している事を示している。しかしながら、どちらの置換基が水素結合に関与しているか、このデータからでは判別できないため、IR スペクトルから、各化合物の固体状態での水素結合様式を判別する事はできない。

化合物 **1f-i** の発光特性を調査するために、発光極大波長および蛍光寿命、発光量子収率の測定を行った。それらの結果を表 6 に示す。蛍光寿命測定より、**1f-h** で2種類の励起種が観測された。発光の内訳は、**1f** の場合、寿命が 29 ns のダイマー (エキシマー) 発光が 9%、3.6 ns のモノマー発光が 91%、**1g** では 17 ns のダイマー (エキシマー) 発光が 49%、4.3 ns のモノマー発光が 51%、**1h** では 20 ns のダイマー (エキシマー) 発光が 90%、3.9 ns のモノマー発光が 10% で混在していた。一方、**1i** の発光は寿命が 6.7 ns のモノマー発光である事が分った。これらの測定結果より、他のカルバメート - エステル系で見られた蛍光寿命と極大発光波長との相関関係が確認された。また、発光量子収率測定の結果より、**1f**, **1g**, **1i** の発光効率はあまり高くない事が分かる。これは、**1d**, **1e** や **2d-B** で見られた、アントラセン環の連続的な積層化が起きていると考えられ、発光極大波長や蛍光寿命測定の結果もこの事を支持している。一方、**1h** は **1a** と同程度の発光効率であった。これは、**1h** がペアを形成し、他のペアから、隔離されている事で効率よくダイマー (エキシマー) 発光を発現した事を示しており、発光極大波長や蛍光寿命測定の結果と一致する。

表 6. 化合物 **1f-i** の発光極大波長と蛍光寿命、発光量子収率.

Compound	Emission λ_{em} (nm)	Lifetime (ns, (χ^2))	Quantum yield (Φ_{PL})
1f	471	29, 3.6 (1.23)	0.080
1g	466	17, 4.3 (1.23)	0.027
1h	491	20, 3.9 (1.24)	0.14
1i	462	6.7 (1.24)	0.014

(12) アントラセン環同士の重なり度合と極大発光波長および蛍光寿命との相関

結晶状態でアントラセン環同士の重なりが存在する化合物 **1a-c**, **2a-d**, **3**, **4** について、重なり度合や極大発光波長、蛍光寿命、発光種（ダイマー発光の割合）についての相関を図 37 に示す。グラフ (a), (b), (c) より、蛍光寿命と極大発光波長、アントラセン環同士の重なり度合には、ある程度の相関がある事が分かる。アントラセン環同士の重なりが大きくなると発光波長は長波長よりになり、蛍光寿命も長くなる。従って、蛍光寿命は発光波長が長波長化すれば長くなる。一方、グラフ (d), (e) より、アントラセン環同士の重なり度合や極大発光波長と発光種（ダイマー割合）との関係を見ると、閾値が存在し、発光種がモノマーからダイマーへと切り換わる事が分かる。また、発光量子収率を極大発光波長、蛍光寿命、アントラセン環同士の重なり度合に対して、図 37 と同様にプロットしたものを図 38 に示す。グラフ (a), (b), (c) より、発光量子収率は、極大発光波長や蛍光寿命、アントラセン環同士の重なり度合とほとんど相関がない事が分かる。発光量子収率と発光寿命の間には、下図に示した関係式が存在する。発光量子収率 (Φ_{PL}) は発光寿命 (τ) に対して、比例関係にある。なお、 k_f は蛍光速度定数である。

$$\Phi_{PL} = k_f \cdot \tau$$

ここで改めて、各誘導体の発光寿命と発光量子収率から求めた k_f をアントラセン環同士の重なり度合でプロットしたものを図 39 に示す。この図から、アントラセン環同士の重なり度合が増加するに従い、 k_f は単調に減少している事が分かる。これは、重なり度合が小さい、つまりモノマー発光の場合、 k_f が大きいことを意味する。しかしながら、この系のモノマー発光を示す誘導体では、発光量子収率が低い事から、発光寿命の影響の方が大きいという事が分かる。また逆に重なり度合が大きい、つまりダイマー発光の場合、 k_f は小さくなるが、発光量子収率は高くなる事から、この場合でも発光寿命の影響が大きいという事になる。

したがって、この系では蛍光速度定数 k_f の発光量子収率や発光寿命への影響は小さいと言える。言い換えれば、発光量子収率はアントラセン環同士の重なり度合にはあまり影響されず、結晶中でアントラセンペアが他のペアから、どれだけ離れて、パッキングしているかに依存する。

図 37 の相関図を用いて、結晶構造が決定できていない **1f-i** について、固体状態でのアントラセン環同士のおおまかな重なり度合 (%) を考察する。グラフ (b), (c) に **1f-i** の蛍光寿命、極大発光波長をあてはめて、読み取ったアントラセン環同士の重なり度合を表 7 に示す。これにより、**1f** は 12-27%、**1g** は 12-19%、**1h** は 23-58%、**1i** は 13-14% とアントラセン環の重なり度合を推測した。これらの化合物ではアントラセン環同士の重なり度合はそれほど高くない事が分かる。これらのパラメータによる相関から、結晶構造が未決定のアントラセン誘導体について、アントラセン部位の配列がある程度、推測が可能であると考え

られ、他の系への応用も期待される。

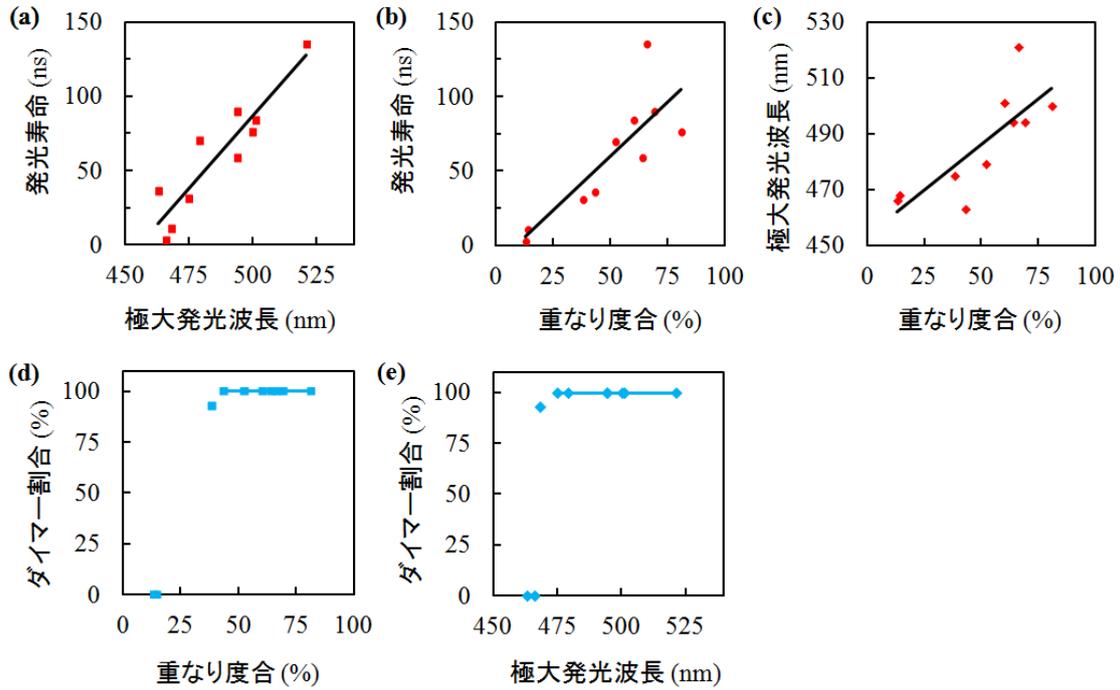


図 37. 極大発光波長と蛍光寿命、アントラセン環同士の重なり度合、発光成分中のダイマー発光の割合の相関図, (a) 極大発光波長 - 蛍光寿命, (b) 重なり度合 - 蛍光寿命, (c) 重なり度合 - 極大発光波長, (d) 重なり度合 - ダイマー割合, (e) 極大発光波長 - ダイマー割合.

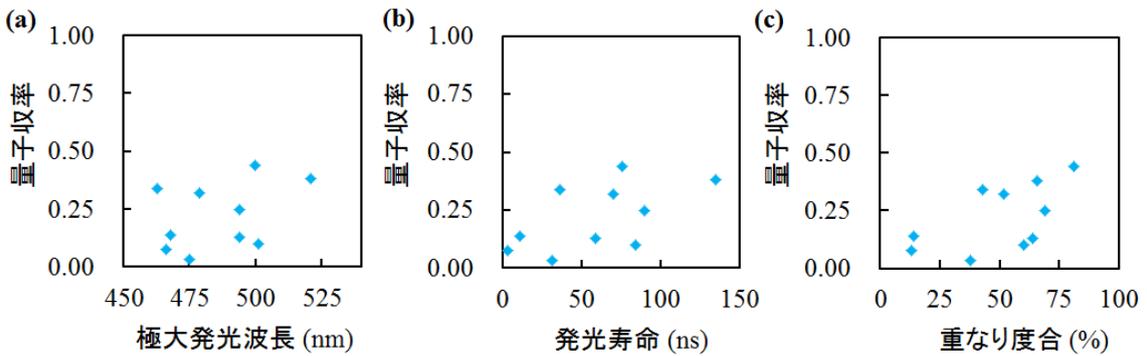


図 38. 極大発光波長、蛍光寿命、アントラセン環同士の重なり度合の発光量子収率との相関図, (a) 極大発光波長 - 量子収率, (b) 蛍光寿命 - 量子収率, (c) 重なり度合 - 量子収率.

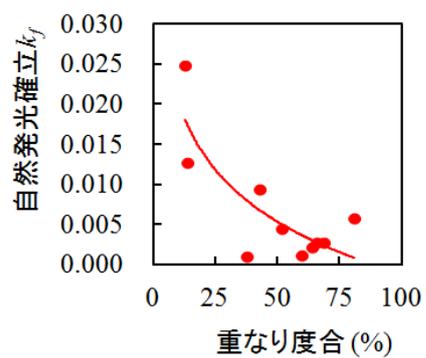


図 39. アントラセン環同士の重なり度合と蛍光速度定数との相関図.

表 7. 図 37 より推測した **1f-i** アントラセン環同士の重なり度合 (%).

Compound	Graph (b)	Graph (c)
1f	12	27
1g	12	19
1h	23	58
1i	14	13

3 - 5 結論

一般的に固相では、自己消光によりほとんど発光しないダイマー発光を、発光性分子の結晶配列制御により効率よく発光させることに成功した。本研究で考案した発光性部位のペア同士を隔離させるというペア型配列制御の考え方は、長波長での発光が可能なダイマー発光へ広く応用できると期待できる。また、本研究で開発した発光性分子は、結晶多形を利用したモノマー発光からダイマー発光へのスイッチングの可能性や、結晶状態に限らず多様な形態での発光特性を示すなど、新規発光材料への応用が期待される。まとめると以下の特徴を持つ。

- (1) ペア型結晶構造を構築し、固体（結晶）状態でのダイマー発光を実現
- (2) 4種類の水素結合様式に基づいた4種類の結晶配列を作成
- (3) 水素結合を利用した結晶多形に基づく発光制御（2色の異なる発光）
- (4) ダイマー発光を有するこれまでにない特異な AIE 特性の実現
- (5) ダイマー発光を示すアモルファスの調整が可能
- (6) 発光色の調節が可能なポリマーフィルムの作製

3 - 6 実験項

以下の事項は、本論文の第3章の実験項において共通のものである。

全ての反応は窒素雰囲気下若しくはアルゴン雰囲気下で行った。購入した反応試薬は全て、精製する事せず、そのまま用いた。全ての溶媒は特級のものを用い、合成溶媒のトルエンと反応原料であるアルコールは事前にモレキュラーシーブス (4Å) により溶媒中の水分を除去したのものを用いた。ただし、(S)-体および(R)-体の *sec*-ブタノールと(S)-2-メチル-1-ブタノールだけは、購入したものをそのまま用いた。クロマトグラフィーによる分離はシリカゲルの粒径が 0.063-0.20 mm のものを用いて行った。溶媒は減圧下でエバポレーターにより除去し、溶液を濃縮した。最終生成物の収率は単離・精製された時のものである。各化合物の融点は融点測定器によって測定した。¹H NMR スペクトル (¹H NMR と略記) 及び ¹³C NMR スペクトル (¹³C NMR と略記) は、Bruker DPX300NMR, JEOL JNM-LA400 and JNM-LA500 を用いて測定した。溶媒として CDCl₃ を用いた場合には、内部標準物質として Tetramethylsilane (TMS) を用いた。化学シフトは δ 値 (ppm 単位) で表記し、ピークの分裂には次の省略形を用いた。s (一重線)、d (二重線)、t (三重線)、q (四重線)、quint (五重線)、m (多重線)、br (ブロード)。

FT-IR スペクトル (IR と略記) は JASCO FT/IR-410 を用いて測定した。なお、測定法は KBr 錠剤法 (KBr と略記) を用いた。質量分析 (HRMS) は高分解能磁場型質量分析計により行った。

合成・化合物データ

10-(Ethoxycarbonyl)anthracene-9-carboxylic acid (5). 9,10-アントラセンジカルボン酸をヨードエタンによって、エチルエステル化することで得られた 9,10-アントラセンジカルボン酸エチルエステル (4.36 g, 14 mmol) を 1,4-ジオキサン (18 mL) に 80 °C で完全に溶解した。この溶液に水酸化カリウム (759 mg, 14 mmol) のエタノール (6 mL) 溶液を加え、80 °C で 23 時間攪拌した。反応後、酢酸エチル (80 mL) により、溶液を希釈し、水 (10 mL×5) と飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (10 mL×5) を用いて、水層に抽出した。この水溶液に 1M 塩酸 (90 mL) を加えて中和した後、クロロホルム (20 mL×5) によって、再度有機層に抽出した。水 (40 mL×4) で洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。さらに真空ポンプにより溶媒を除去することで、黄色い固体 **5** (2.05 g, 51%) が得られた。 M.p. 155-157 °C; IR (KBr) 2994 (w), 2927(w), 1718 (s), 1690 (s), 1257 (s), 1230 (m), 1221 (s) cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, (CDCl₃)) δ 10.2 (br, 1H), 8.29 (dd, *J* = 7.2 Hz, 1.5 Hz, 2H), 8.03 (dd, *J* = 7.2 Hz, 1.5 Hz, 2H), 7.59 (qd, *J* = 6.5 Hz, 1.0 Hz, 2H), 7.58 (qd, *J* = 6.5 Hz, 1.5 Hz, 2H), 4.70 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.53 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ 174.4, 169.5, 131.7, 129.2, 127.9, 127.6, 127.4, 127.2, 125.5, 125.5, 62.4, 14.5; HRMS (ESI), calcd for C₁₈H₁₅O₄ [M+H]⁺ 295.0965, found 295.0962.

(±)-Ethyl 10-((*sec*-butoxycarbonyl)amino)anthracene-9-carboxylate ((±)-1a). 化合物 **5** (100 mg, 0.34 mmol) とトリエチルアミン (0.23 mL, 1.7 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.11 mL, 0.51 mmol) をトルエン (1.0 mL) と *sec*-ブタノール (1.0 mL) の混合溶媒に溶かし、90 °C で 15 時間攪拌した。反応後、酢酸エチル (40 mL) により、溶液を希釈し、水 (20 mL×4) と飽和塩化アンモニウム水溶液 (10 mL×4)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (40 mL) で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサン：酢酸エチル (5 : 1) で溶出させた。それを濃縮すると黄色い固体 **(±)-1a** (60 mg, 48%) が得られた。化合物 **(±)-1a** を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、黄色い単結晶を得た。M.p. 154-156 °C; IR (KBr) 3354 (br), 3064 (w), 2975 (m), 2929 (m), 1714 (s), 1702 (s), 1294 (s), 1230 (s), 1214 (s) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.11 (br, 2H), 7.98 (m, 2H), 7.50 (m, 4H), 6.86 (br, 1H), 4.89 (br, 1H), 4.70 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.73-0.546 (br, 8H), 1.54 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H); HRMS (ESI), calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{NO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 366.1700, found 366.1693.

(S)-Ethyl 10-((*sec*-butoxycarbonyl)amino)anthracene-9-carboxylate ((S)-1a). 化合物 **5** (110 mg, 0.37 mmol) とトリエチルアミン (0.26 mL, 1.9 mmol)、(*S*)-*sec*-ブタノール (0.10 mL, 1.1 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.19 mL, 0.56 mmol) をトルエン (1.0 mL) に溶かし、90 °C で 20 時間攪拌した。反応後、酢酸エチル (30 mL) により、溶液を希釈し、水 (20 mL×4) と飽和塩化アンモニウム水溶液 (10 mL×4)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (40 mL) で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサン：酢酸エチル (5 : 1) で溶出させた。それを濃縮すると黄色い固体 **(S)-1a** (93 mg, 68%) が得られた。化合物 **(S)-1a** を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、黄色い単結晶を得た。M.p. 154-156 °C; IR (KBr) 3358 (br), 3065 (w), 2976 (m), 2930 (m), 1714 (s), 1702 (s), 1295 (s), 1230 (s), 1214 (s) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.20 (br, 2H), 8.02 (m, 2H), 7.58 (br. t, $J = 3.2$ Hz, 2H), 7.54 (br. t, $J = 3.2$ Hz, 2H), 6.68 (br, 1H), 4.91 (br, 1H), 4.69 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.75-0.566 (br, 8H), 1.54 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H); HRMS (ESI), calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 366.1700, found 366.1694.

(R)-Ethyl 10-((*sec*-butoxycarbonyl)amino)anthracene-9-carboxylate ((R)-1a). 化合物 **5** (100 mg, 0.34 mmol) とトリエチルアミン (0.23 mL, 1.7 mmol)、(*R*)-*sec*-ブタノール (0.090 mL, 1.0 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.11 mL, 0.51 mmol) をトルエン (2.5 mL) に溶かし、90 °C で 18 時間攪拌した。反応後、酢酸エチル (30 mL) により、溶液を希釈し、水 (10 mL×4) と飽和塩化アンモニウム水溶液 (10 mL×4)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (40 mL) で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサン：酢酸エチル (5 : 1) で溶出させた。それを濃縮すると黄色い固体 **(R)-1a** (64 mg, 51%) が得られた。化合物 **(R)-1a** を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、黄色い単結晶を得た。M.p. 154-156 °C; IR (KBr) 3355 (br), 3065 (w), 2976 (m), 1701 (s), 1295 (s), 1230 (s), 1214 (s) cm^{-1} ; ^1H

NMR (300 MHz, (CDCl₃)) δ 8.19 (br, 2H), 8.04 (m, 2H), 7.57 (br. t, J = 3.3 Hz, 2H), 7.53 (br. t, J = 3.3 Hz, 2H), 6.68 (br, 1H), 4.91 (br, 1H), 4.69 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 1.75-0.567 (br, 8H), 1.54 (t, J = 7.2 Hz, 3H); HRMS (ESI), calcd for C₂₂H₂₄O₄N [M+H]⁺ 366.1700, found 366.1694.

Ethyl 10-((ethoxycarbonyl)amino)anthracene-9-carboxylate (1b). 化合物 **5** (100 mg, 0.34 mmol) とトリエチルアミン (0.23 mL, 1.7 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.11 mL, 0.51 mmol) をトルエン (1.0 mL) とエタノール (1.0 mL) の混合溶媒に溶かし、90 °C で15時間攪拌した。反応後、酢酸エチル (40 mL) により、溶液を希釈し、水 (20 mL×4) と飽和塩化アンモニウム水溶液 (10 mL×4)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (40 mL) で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサン：酢酸エチル (5 : 1) で溶出させた。それを濃縮すると黄色い固体 **1b** (25 mg, 21%) が得られた。化合物 **1b** を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、黄色い単結晶を得た。M.p. 163-165 °C; IR (KBr) 3247 (br), 3051(w), 2984 (m), 1725 (s), 1685 (s), 1298 (s), 1209 (s) cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, (CDCl₃)) δ 8.05 (br, 2H), 7.94 (br. d, 8.5 Hz, 2H), 7.45 (m, 4H), 7.04 (br, 1H), 4.70 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 4.08 (br, 2H), 1.81 (br, 5H), 1.81-0.522 (br, 5H), 1.58 (t, J = 7.0 Hz, 3H); HRMS (ESI), calcd for C₂₀H₂₀O₄N [M+H]⁺ 338.1387, found 338.1382.

Ethyl 10-((tert-butoxycarbonyl)amino)anthracene-9-carboxylate (1c). 化合物 **5** (701 mg, 2.4 mmol) とトリエチルアミン (1.64 mL, 12 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.61 mL, 2.9 mmol) をトルエン (5.0 mL) と *tert*-ブタノール (5.0 mL) の混合溶媒に溶かし、90 °C で17時間攪拌した。反応後、酢酸エチル (80 mL) により、溶液を希釈し、水 (10 mL×4) と飽和塩化アンモニウム水溶液 (10 mL×5)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (50 mL) で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサン：酢酸エチル (5 : 1) で溶出させた。それを濃縮すると黄色い固体 **1c** (623 mg, 72%) が得られた。化合物 **1c** を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、黄色い単結晶を得た。M.p. 176-182 °C; IR (KBr) 3235 (br), 3121 (w), 2977 (m), 1724 (s), 1692 (s), 1362 (s), 1297 (s), 1210 (s) cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, (CDCl₃)) δ 8.06 (br, 2H), 7.93 (br. d, 8.5 Hz, 2H), 7.45 (br. dd, J = 6.5 Hz, 1.0 Hz, 2H), 7.43 (br. dd, J = 6.5 Hz, 1.5 Hz, 2H), 6.93 (br, 1H), 4.68 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 1.58-1.21 (br, 9H), 1.53 (t, J = 7.0 Hz, 3H); HRMS (ESI), calcd for C₂₂H₂₄O₄N [M+H]⁺ 366.1700, found 366.1692.

Ethyl 10-((((1R,2S,5R)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)carbonyl)amino)anthracene-9-carboxylate (1d). 化合物 **5** (100 mg, 0.34 mmol) とトリエチルアミン (0.23 mL, 1.7 mmol)、*l*-メントール (106 mg, 0.68 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.080 mL, 0.37 mmol) をトルエン (1.0 mL) に溶かし、120 °C で23時間攪拌した。反応後、酢酸エチル (20 mL) により、溶液を希釈し、水で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。濃縮後、プレート TLC を用いて精製し、酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、黄色い結晶 **1d** (48 mg, 32%) を得た。M.p. 153-155 °C; IR (KBr)

3351 (br), 3121 (w), 2955 (m), 2928 (m), 1723 (s), 1694 (s), 1240 (s), 1209 (s) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.23 (br, 2H), 8.09 (br. d, $J = 9$ Hz, 2H), 7.61 (br, 4H), 7.01 (br, 1H), 4.81 (br, 2H), 4.69 (br, 1H), 2.33-0.578 (br, 21H); HRMS (ESI), calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 448.2482, found 448.2477.

Ethyl 10-((butoxycarbonyl)amino)anthracene-9-carboxylate (1e). 化合物 **5** (100 mg, 0.34 mmol) とトリエチルアミン (0.23 mL, 1.7 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.11 mL, 0.51 mmol) をトルエン (2.0 mL) と 1-ブタノール (1.0 mL) の混合溶媒に溶かし、90 °C で 22 時間攪拌した。反応後、酢酸エチル (30 mL) により、溶液を希釈し、水 (10 mL \times 4) と飽和塩化アンモニウム水溶液 (10 mL \times 4)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (40 mL) で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサン : 酢酸エチル (5 : 1) で溶出させた。それを濃縮すると黄色い固体 **1e** (42 mg, 34%) が得られた。化合物 **1e** を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、黄色い単結晶を得た。M.p. 130-132 °C; IR (KBr) 3279 (br), 2982 (w), 2959 (w), 1723 (s), 1688 (s), 1511 (s), 1253 (s), 1211 (s) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.17 (br, 2H), 8.01 (m, 2H), 7.54 (br. dd, $J = 6.8$ Hz, 3.0 Hz, 4H), 6.80 (br, 1H), 4.70 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.00 (br, 2H), 1.87-0.478 (br, 7H), 1.54 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H); HRMS (ESI), calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 366.1700, found 366.1692.

Ethyl 10-((propoxycarbonyl)amino)anthracene-9-carboxylate (1f). 化合物 **5** (100 mg, 0.34 mmol) とトリエチルアミン (0.23 mL, 1.7 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.11 mL, 0.51 mmol) をトルエン (2.0 mL) と 1-プロパノール (1.0 mL) の混合溶媒に溶かし、90 °C で 22 時間攪拌した。反応後、酢酸エチル (30 mL) により、溶液を希釈し、水 (10 mL \times 4) と飽和塩化アンモニウム水溶液 (10 mL \times 4)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (40 mL) で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサン : 酢酸エチル (5 : 1) で溶出させた。それを濃縮すると黄色い固体 **1f** (45 mg, 38%) が得られた。化合物 **1f** を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、黄色い単結晶を得た。M.p. 141-144 °C; IR (KBr) 3247 (br), 3051(w), 2984 (m), 1725 (s), 1685 (s), 1298 (s), 1209 (s) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.05 (br, 2H), 7.94 (br. d, 8.5 Hz, 2H), 7.45 (m, 4H), 7.04 (br, 1H), 4.70 q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 4.08 (br, 2H), 1.81 (br, 5H), 1.81-0.522 (br, 5H), 1.58 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H); HRMS (ESI), calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 352.1543, found 352.1539.

Ethyl 10-((iso-propoxycarbonyl)amino)anthracene-9-carboxylate (1g). 化合物 **5** (100 mg, 0.34 mmol) とトリエチルアミン (0.23 mL, 1.7 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.11 mL, 0.51 mmol) をトルエン (2.0 mL) と 2-プロパノール (1.0 mL) の混合溶媒に溶かし、90 °C で 22 時間攪拌した。反応後、酢酸エチル (30 mL) により、溶液を希釈し、水 (10 mL \times 4) と飽和塩化アンモニウム水溶液 (10 mL \times 4)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (40 mL) で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃

縮した。濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサン：酢酸エチル（5：1）で溶出させた。それを濃縮すると黄色い固体 **1g** (70 mg, 59%) が得られた。化合物 **1g** を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、黄色い単結晶を得た。M.p. 163-165 °C; IR (KBr) 3274 (br), 3070 (w), 2980 (m), 1724 (s), 1693 (s), 1254 (s), 1213 (s) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.17 (br, 2H), 8.01 (m, 2H), 7.54 (br. dd, $J = 7.0$ Hz, 3.0 Hz, 4H), 6.71 (br, 1H), 5.09 (br, 1H), 4.68 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.42-0.970 (br, 6H), 1.54 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H); HRMS (ESI), calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 352.1543, found 352.1536.

(S)-Ethyl 10-(((2-methylbutoxy)carbonyl)amino)anthracene-9-carboxylate (1h). 化合物 **5** (100 mg, 0.34 mmol) とトリエチルアミン (0.23 mL, 1.7 mmol)、(S)-(-)-2-メチル-1-ブタノール (0.11 mL, 1.0 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.11 mL, 0.51 mmol) をトルエン (2.0 mL) と2-プロパノール (1.0 mL) の混合溶媒に溶かし、90 °C で16時間攪拌した。反応後、酢酸エチル (30 mL) により、溶液を希釈し、水 (10 mL \times 4) と飽和塩化アンモニウム水溶液 (10 mL \times 4)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (40 mL) で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサン：酢酸エチル（5：1）で溶出させた。それを濃縮すると黄色い固体 **1h** (73 mg, 57%) が得られた。化合物 **1h** を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、黄色い単結晶を得た。M.p. 79-81 °C; IR (KBr) 3278 (br), 3069 (w), 2958 (m), 2938 (m), 1735 (s), 1696 (s), 1300 (s), 1222 (s) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.17 (br, 2H), 8.01 (m, 2H), 7.54 (br. dd, $J = 6.8$ Hz, 3.0 Hz, 4H), 6.81 (br, 1H), 4.70 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.99 (br, 2H), 1.87-0.478 (br, 9H), 1.54 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H); HRMS (ESI), calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 380.1856, found 380.1851.

Ethyl 10-(((cyclohexyloxy)carbonyl)amino)anthracene-9-carboxylate (1i). 化合物 **5** (100 mg, 0.34 mmol) とトリエチルアミン (0.23 mL, 1.7 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.11 mL, 0.51 mmol) をトルエン (2.0 mL) とシクロヘキサノール (1.0 mL) の混合溶媒に溶かし、90 °C で22時間攪拌した。反応後、酢酸エチル (30 mL) により、溶液を希釈し、水 (10 mL \times 4) と飽和塩化アンモニウム水溶液 (10 mL \times 4)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (40 mL) で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサン：酢酸エチル（5：1）で溶出させた。それを濃縮すると黄色い固体 **1i** (42 mg, 32%) が得られた。化合物 **1i** を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、黄色い単結晶を得た。M.p. 168-171 °C; IR (KBr) 3224 (br), 3117 (w), 2935 (m), 2855 (w), 1728 (s), 1700 (s), 1212 (s) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.10 (br, 2H), 7.96 (br. d, 8.5 Hz, 2H), 7.49 (br, dd, $J = 6.0$ Hz, 1.0 Hz, 2H), 7.47 (br. dd, $J = 6.5$ Hz, 1.5 Hz, 2H), 6.97 (br, 1H), 4.69 q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.04-0.986 (br, 9H), 1.54 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H); HRMS (ESI), calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 392.1856, found 392.1851.

化合物 **2a-2d** は **1a-i** と同様にそれぞれ対応したエステル基の 10-アルコキシカルボニルアントラセン-9-カルボン酸から合成された。

Methyl 10-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)anthracene-9-carboxylate (2a). 10-メトキシカルボニルアントラセン-9-カルボン酸 (140 mg, 0.50 mmol) とトリエチルアミン (0.35 mL, 2.5 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.12 mL, 0.55 mmol) をトルエン (2.0 mL) と *tert*-ブタノール (2.0 mL) の混合溶媒に溶かし、90 °C で 18 時間攪拌した。反応後、酢酸エチル (90 mL) により、溶液を希釈し、水 (30 mL×3) と飽和塩化アンモニウム水溶液 (20 mL×3)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (60 mL) で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサン：酢酸エチル (5 : 1) で溶出させた。それを濃縮すると黄色い固体 **2a** (80 mg, 46%) が得られた。化合物 **2a** を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、黄色い単結晶を得た。M.p. 204-209 °C; IR (KBr) 3247 (br), 3117 (w), 2981 (w), 2847 (w), 1724 (s), 1687 (s), 1368 (s), 1214 (s) cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃)) δ 8.21 (br, 2H), 8.01-7.98 (m, 2H), 7.61-7.53 (m, 4H), 6.80-6.37 (br, 1H), 4.18 (s, 3H), 1.72-1.12 (br, 9H); HRMS (ESI), calcd for C₂₁H₂₀O₄N [M-H]⁻ 350.1398, found 350.1409.

Propyl 10-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)anthracene-9-carboxylate (2b). 10-プロポキシカルボニルアントラセン-9-カルボン酸 (90 mg, 0.29 mmol) とトリエチルアミン (0.20 mL, 1.5 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.070 mL, 0.32 mmol) をトルエン (1.0 mL) と *tert*-ブタノール (1.0 mL) の混合溶媒に溶かし、90 °C で 17 時間攪拌した。反応後、酢酸エチル (90 mL) により、溶液を希釈し、水 (30 mL×3) と飽和塩化アンモニウム水溶液 (20 mL×3)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (60 mL) で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサン：酢酸エチル (5 : 1) で溶出させた。それを濃縮すると黄色い固体 **2b** (24 mg, 22%) が得られた。化合物 **2b** を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、黄色い単結晶を得た。M.p. 160-162 °C; IR (KBr) 3378 (s), 3069 (w), 2967 (m), 2938 (w), 1725 (s), 1239 (s), 1204 (s) cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, (CDCl₃)) δ 8.20 (br, 2H), 8.03-7.99 (m, 2H), 7.58-7.51 (m, 4H), 6.84-6.40 (br, 1H), 4.58 (t, 6.7Hz, 3H), 1.91 (sex, 7.2Hz, 2H), 1.74-1.13 (br, 9H), (t, 7.4Hz, 3H); HRMS (ESI), calcd for C₂₃H₂₄O₄N [M-H]⁻ 378.1711, found 378.1728.

iso-Propyl 10-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)anthracene-9-carboxylate (2c). 10-*iso*-プロポキシカルボニルアントラセン-9-カルボン酸 (288 mg, 0.94 mmol) とトリエチルアミン (0.65 mL, 4.7 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.22 mL, 1.0 mmol) をトルエン (3.0 mL) と *tert*-ブタノール (3.0 mL) の混合溶媒に溶かし、90 °C で一晩攪拌した。反応後、酢酸エチル (50 mL) により、溶液を希釈し、水 (30 mL×3) と飽和塩化アンモニウム水溶液 (20 mL×3)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (50 mL) で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサン：酢酸エチル (5 : 1) で溶出させた。それを濃縮すると黄色い固体 **2c** (116 mg, 33%) が得られた。化合物 **2c** を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、黄色い単結晶を得た。M.p. 192-195 °C; IR (KBr) 3242 (br), 3120 (w), 2980 (s), 2937 (w), 1717

(s), 1695 (s), 1212 (s) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.16 (br, 2H), 8.00-7.96 (m, 2H), 7.55-7.49 (m, 4H), 6.89-6.50 (br, 1H), 5.62 (quint, 6.2Hz, 1H), 1.75-1.06 (br, 9H), 1.53 (d, 6.3Hz, 6H); HRMS (ESI), calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 378.1711, found 378.1729.

Benzyl 10-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)anthracene-9-carboxylate (2d). 10-ベンジロキシカルボニルアントラセン-9-カルボン酸 (384 mg, 1.1 mmol) とトリエチルアミン (0.74 mL, 5.5 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.35 mL, 1.7 mmol) をトルエン (4.0 mL) と *tert*-ブタノール (4.0 mL) の混合溶媒に溶かし、90 °C で 20 時間攪拌した。反応後、酢酸エチル (120 mL) により、溶液を希釈し、水 (40 mL \times 3) と飽和塩化アンモニウム水溶液 (40 mL \times 5)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (40 mL) で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサン：酢酸エチル (5 : 1) で溶出させた。それを濃縮すると黄色い固体 **2d** (323 mg, 70%) が得られた。化合物 **2d** を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、黄色い単結晶を得た。 M.p. 172-180 °C for both crystals; IR (KBr) for blocks; 3325 (br), 3065 (w), 2985 (m), 2937 (w), 1722 (s), 1704 (s), 1224 (s) cm^{-1} ; IR (KBr) for needles; 3218 (br), 3112 (m), 3069 (m), 2965 (m), 1708 (s), 1366 (s), 1212 (s) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.17 (br. d, 7.9Hz, 2H), 7.92 (d, 7.9 Hz, 2H), 7.54-7.37 (m, 13H), 6.88-6.38 (br, 1H), 5.65 (s, 2H), 1.81-1.00 (br, 9H); HRMS (ESI), calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 426.1711, found 426.1729.

***tert*-Butyl anthracen-9-ylcarbamate (3).** 9-アントラセンカルボン酸 (86 mg, 0.39 mmol) とトリエチルアミン (0.27 mL, 2.0 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.10 mL, 0.47 mmol) をトルエン (1.5 mL) と *tert*-ブタノール (1.5 mL) の混合溶媒に溶かし、90 °C で 13 時間攪拌した。反応後、酢酸エチル (30 mL) により、溶液を希釈し、水 (20 mL \times 3) と飽和塩化アンモニウム水溶液 (20 mL \times 3)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (20 mL) で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーを用いて、ヘキサン：酢酸エチル (5 : 1) で溶出させた。それを濃縮すると黄色い固体 **3** (56 mg, 49%) が得られた。化合物 **3** を酢酸エチル/ヘキサンにより、再結晶を行い、淡黄色の単結晶を得た。 M.p. 153-155 °C; IR (KBr) 3223 (br), 3100 (s), 3062 (s), 2973 (s), 2931 (m), 1687 (s), 1360 (s), 1164 (s) cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.43 (s, 1H), 8.17 (br. d, 8.0 Hz, 2H), 8.01 (d, 8.2 Hz, 2H), 7.57-7.45 (m, 4H), 6.80-6.27 (br, 1H), 1.76-1.03 (br, 9H); HRMS (ESI), calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 292.1343, found 292.1350.

Di-*tert*-butyl anthracene-9,10-diylldicarbamate (4). 9,10-アントラセンジカルボン酸 (60 mg, 0.23 mmol) とトリエチルアミン (0.16 mL, 1.2 mmol)、ジフェニルリン酸アジド (0.24 mL, 1.2 mmol) をトルエン (0.50 mL) と *tert*-ブタノール (0.50 mL) の混合溶媒に溶かし、90 °C で一晩攪拌した。反応後、酢酸エチル (50 mL) により、溶液を希釈し、水 (30 mL \times 3) と飽和塩化アンモニウム水溶液 (20 mL \times 3)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (50 mL) で有機層を洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過した後、エバポレーターにより、濃縮した。濃縮後、酢酸エチル/ヘキサンにより、数回再結晶を行い、黄色の結晶 **4** (16 mg, 17%)

を得た。 M.p. 203-206 °C; IR (KBr) 3270 (br), 3069 (m), 3011 (m), 2983 (s), 2935 (w), 1689 (s), 1364 (s), 1168 (s) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.19 (br, 4H), 8.00-7.96 (dd, 6.8 Hz, 3.2 Hz, 4H), 6.83-6.32 (br, 2H), 1.75-1.03 (br, 18H); HRMS (ESI), calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}[\text{M}-\text{H}]^-$ 407.1965, found 407.1987.

X-ray Crystallography.

General. 単結晶X線回折測定はBruker APEXII CCD area detector回折装置を使用し、線源としてモリブデンの $\text{K}\alpha$ 線 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) を用いた。結晶構造はSHELXS-97プログラムを用いて、解析・決定した。水素原子以外の原子は、異方性を考慮した。特に記載がない限り、水素原子の位置はSHELXLプログラムの「HFIX」を用いて、計算により固定化した。また、分子間の水素結合の座標パラメータはPLATONプログラムを用いて計算した。

Table 8. Crystallographic data for anthracene carbamates **1a-e**, **2a-d**, **3**, **4**.

Compound	1a	1b	1c	1d
formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_4$	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_4$	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_4$	$\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{NO}_4$
crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Orthorhombic
space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> (Å)	9.5065(8)	9.3609(10)	9.9458(14)	9.1569(10)
<i>b</i> (Å)	9.5969(8)	10.1496(11)	10.0520(14)	9.3909(10)
<i>c</i> (Å)	11.3468(9)	10.7978(12)	10.5202(15)	28.384(3)
α (°)	101.9170(10)	70.3590(10)	78.222(2)	90
β (°)	108.1790(10)	81.1010(10)	68.714(2)	90
γ (°)	95.8050(10)	63.0850(10)	81.881(2)	90
<i>V</i> (Å ³)	946.95(13)	861.54(16)	956.8(2)	2440.8(5)
<i>D_c</i> (Mg m ⁻³)	1.282	1.300	1.268	1.218
<i>Z</i>	2	2	2	4
<i>T</i> (K)	173	173	173	173
<i>R_I</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0719	0.0536	0.0450	0.0554
<i>wR₂</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.2060	0.1601	0.1163	0.1378

Compound	1e	2a	2b	2c
formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_4$	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_4$	$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_4$	$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_4$
crystal system	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic	Triclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	8.3291(7)	9.8643(6)	9.4778(8)	9.6906(7)
<i>b</i> (Å)	9.2616(8)	10.0722(6)	9.5824(8)	10.3503(8)

c (Å)	24.507(2)	10.5475(6)	21.3616(17)	11.2066(8)
α (°)	90	68.9190(10)	90	75.7110(10)
β (°)	90	68.6080(10)	95.2250(10)	69.9950(10)
γ (°)	90	72.8500(10)	90	85.1470(10)
V (Å ³)	1890.5(3)	894.14(9)	1932.0(3)	1023.53(13)
D_c (Mg m ⁻³)	1.284	1.305	1.305	1.231
Z	4	2	4	2
T (K)	173	173	173	173
R_I [$I > 2\sigma(I)$]	0.0387	0.0416	0.415	0.0422
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0966	0.1139	0.1035	0.1133

Compound	2d-G	2d-B	3	4
formula	C ₂₇ H ₂₅ NO ₄	C ₂₇ H ₂₅ NO ₄	C ₁₉ H ₁₉ NO ₂	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₄
crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
space group	$P2_1/n$	$P-1$	$P-1$	$C2/c$
a (Å)	18.3980(11)	6.3637(5)	8.5645(8)	25.558(2)
b (Å)	13.5344(8)	12.4181(9)	10.2223(10)	5.7536(6)
c (Å)	18.9760(11)	14.4825(10)	10.7797(18)	18,2559(18)
α (°)	90.00	82.3650(10)	101.4900(10)	90
β (°)	108.0070(10)	86.1360(10)	100.2210(10)	125.0430(10)
γ (°)	90.00	81.0290(10)	113.9010(10)	90
V (Å ³)	4493.7(5)	1119.18(14)	809.67(17)	2197.9(4)
D_c (Mg m ⁻³)	1.264	1.269	1.203	1.234
Z	8	2	2	4
T (K)	173	173	173	173
R_I [$I > 2\sigma(I)$]	0.0406	0.0413	0.0442	0.0363
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.1094	0.1306	0.1263	0.0971

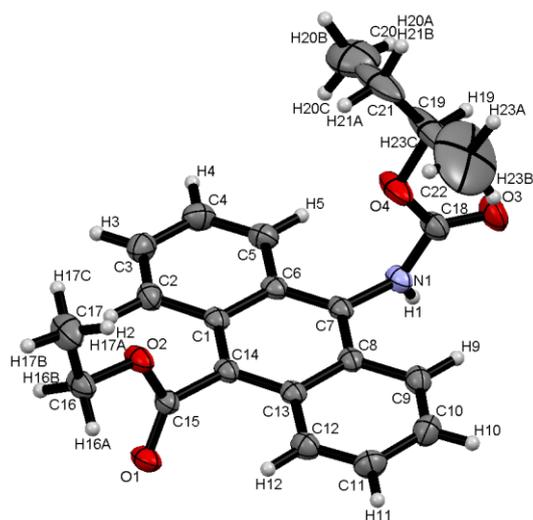


Figure 40. ORTEP diagram of crystal **1a**. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 9. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds and intermolecular interactions in the crystal **1a**.

D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H..A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D..A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
N(1)--H(1)..O(1) #1	0.88	2.21	2.917(2)	137
C(11)--H(11)..O(3) #2	0.95	2.33	3.264(4)	166

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x, 1-y, 2-z$; #2 $1+x, y, z$

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

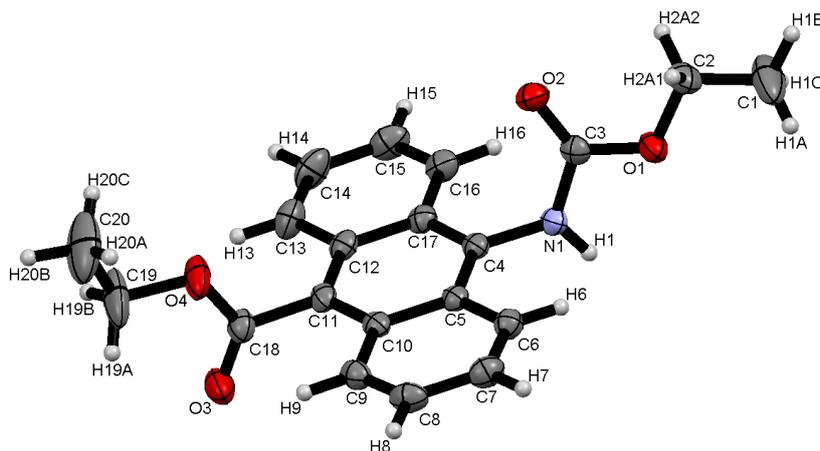


Figure 41. ORTEP diagram of crystal **1b**. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 10. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds and intermolecular interactions in the crystal **1b**.

D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H..A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D..A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
N(1)--H(1)..O(3) #1	0.88	2.19	3.0522(17)	166
C(8)--H(8)..O(2) #2	0.95	2.51	3.444(2)	167

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,2-z; #2 -1+x,y,z

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

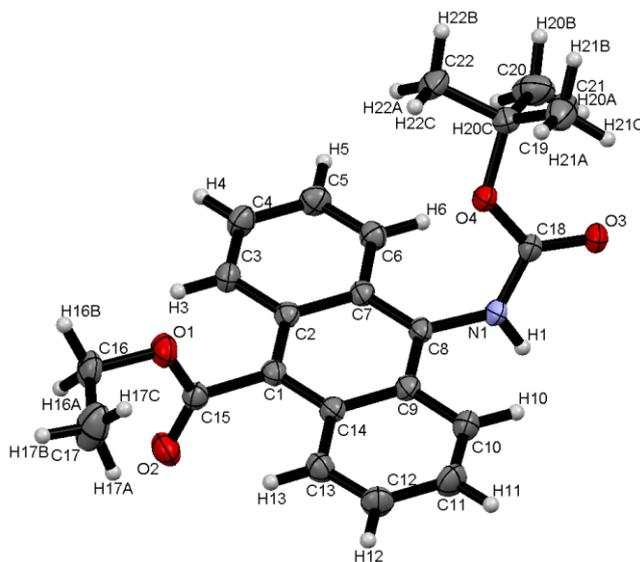


Figure 42. ORTEP diagram of crystal **1c**. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 11. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds and intermolecular interactions in the crystal **1c**.

D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H..A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D..A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
N(1)--H(1)..O(3) #1	0.88	2.07	2.9317(15)	168
C(3)--H(3)..O(3) #2	0.95	2.53	3.3251(19)	141

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,1-y,1-z; #2 1+x,y,z

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

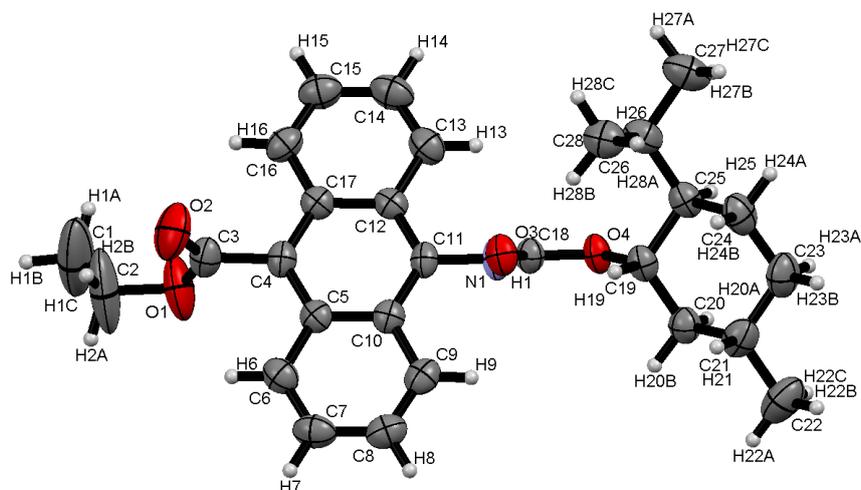


Figure 43. ORTEP diagram of crystal **1d**. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 12. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds and intermolecular interactions in the crystal **1d**.

D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H..A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D..A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
N(1)--H(1)..O(3) #1	0.88	2.11	2.894(3)	134

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $1-x, 1/2+y, 1/2-z$

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

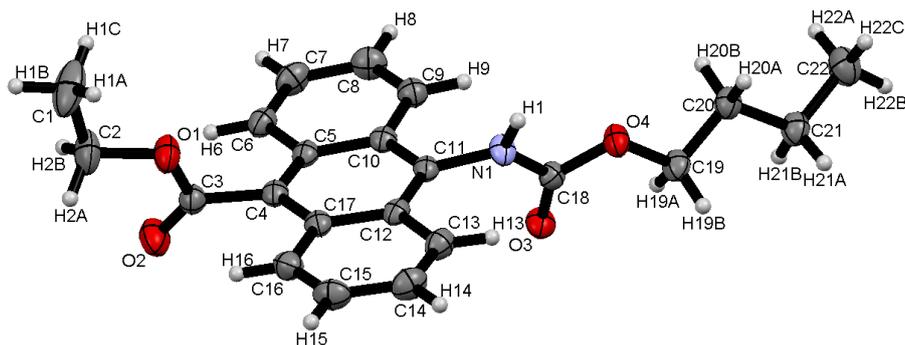


Figure 44. ORTEP diagram of crystal **1e**. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 13. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds and intermolecular interactions in the crystal **1e**.

D--H...A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H...A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D...A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
N(1)--H(1)..O(3) #1	0.88	2.03	2.8344(17)	151
C(15)--H(15)..O(3) #2	0.95	2.55	3.487(2)	168

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $1-x, -1/2+y, 1/2-z$; #2 $-x, -1/2+y, 1/2-z$

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

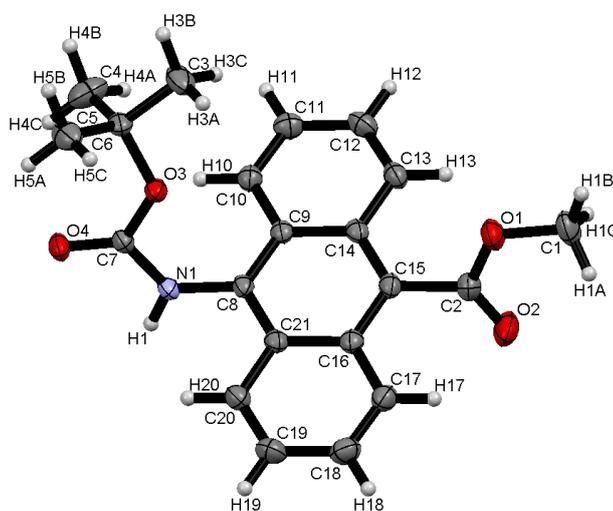


Figure 45. ORTEP diagram of crystal **2a**. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 14. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds and intermolecular interactions in the crystal **2a**.

D--H...A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H...A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D...A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
N(1)--H(1)..O(4) #1	0.88	2.08	2.9363(14)	165
C(13)--H(13)..O(4) #2	0.95	2.58	3.3088(18)	134

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x, 1-y, -z$; #2 $1+x, y, z$

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

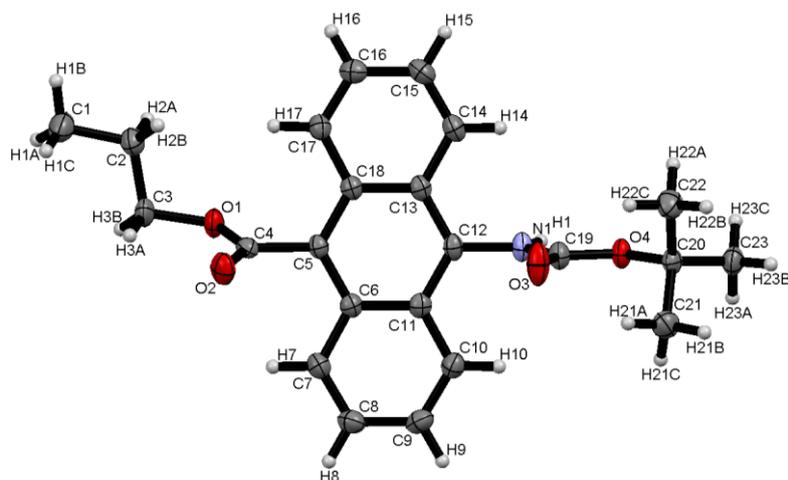


Figure 46. ORTEP diagram of crystal **2b**. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 15. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds and intermolecular interactions in the crystal **2b**.

D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H..A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D..A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
N(1)--H(1)..O(1) #1	0.88	2.26	3.1193(15)	167
C(21)--H(21C)..O(3) #2	0.98	2.54	3.491(2)	165

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $1-x, 1-y, -z$; #2 $1-x, 1/2+y, 1/2-z$

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

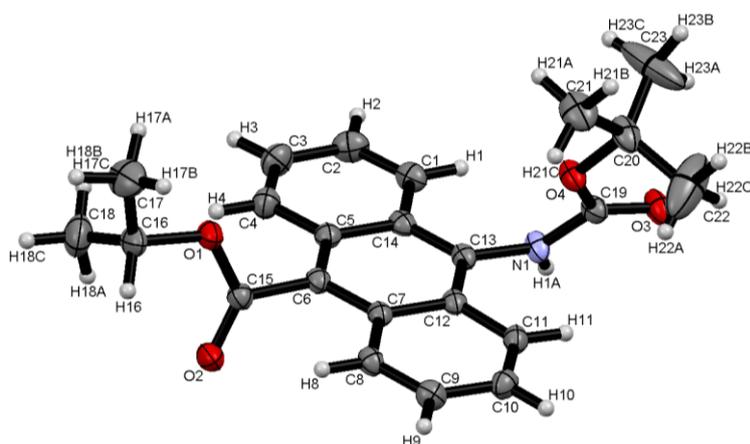


Figure 47. ORTEP diagram of crystal **2c**. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 16. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds and intermolecular interactions in the crystal **2c**.

D--H...A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H...A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D...A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
N(1)--H(1A)..O(3) #1	0.88	2.07	2.9419(14)	173
C(8)--H(8)..O(3) #2	0.95	2.55	3.2035(17)	126
C(23)--H(23B)..O(1) #3	0.98	2.58	3.434(2)	146

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $2-x, 2-y, 1-z$; #2 $-1+x, y, z$; #3 $2-x, 2-y, -z$

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

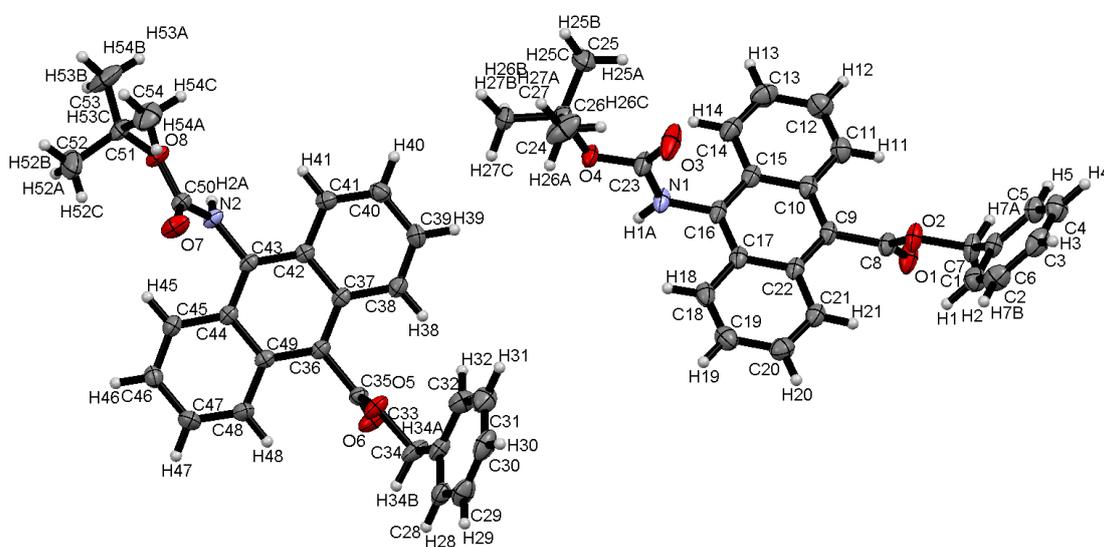


Figure 48. ORTEP diagram of crystal **2d-G**. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 17. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds and intermolecular interactions in the crystal **2d-G**.

D--H...A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H...A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D...A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
N(1)--H(1A)..O(1) #1	0.88	2.22	3.0346(15)	154
N(2)--H(2A)..O(6) #2	0.88	2.14	3.0038(15)	168
C(5)--H(5)..O(7) #3	0.95	2.57	3.5040(18)	169

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x, 1-y, -z$; #2 $1-x, -y, -z$; #3 $-1+x, 1+y, z$.

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

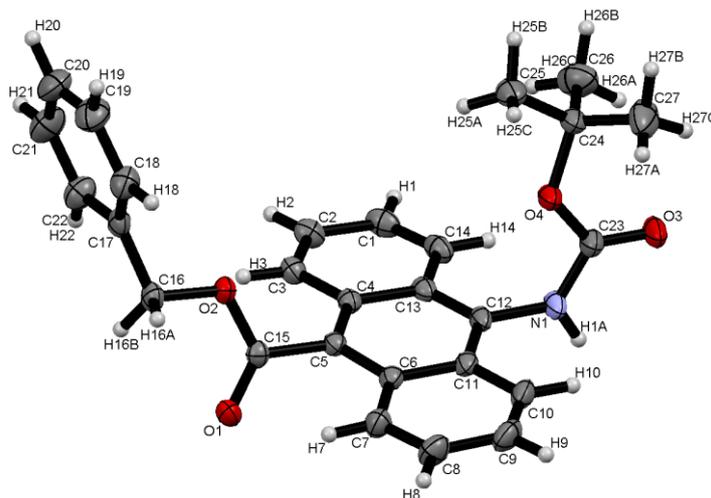


Figure 49. ORTEP diagram of crystal **2d-B**. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 18. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds and intermolecular interactions in the crystal **2d-B**.

D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H..A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D..A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
N(1)--H(1A)..O(3) #1	0.88	2.00	2.8533(15)	164
C(16)--H(16A)..O(1) #2	0.99	2.46	3.4282(16)	166
C(16)--H(16B)..O(1) #3	0.99	2.59	3.3159(16)	130

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 1-x, 2-y, -z; #2 -x, 1-y, 1-z; #3 1-x, 1-y, 1-z.

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

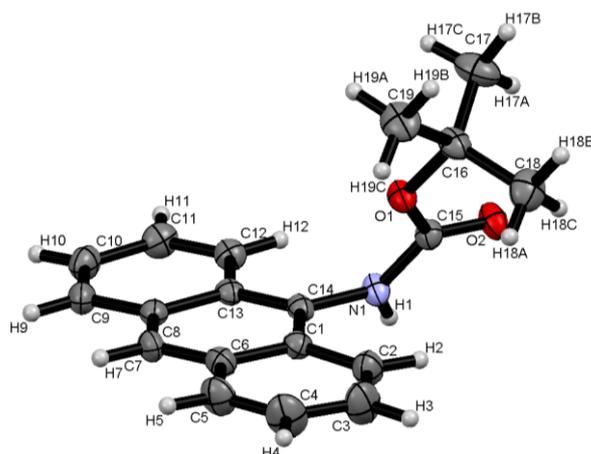


Figure 50. ORTEP diagram of crystal **3**. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 19. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds and intermolecular interactions in the crystal **3**.

D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H..A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D..A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
N(1)--H(1)..O(2) #1	0.88	2.01	2.8780(12)	170

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,1-y,1-z.

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

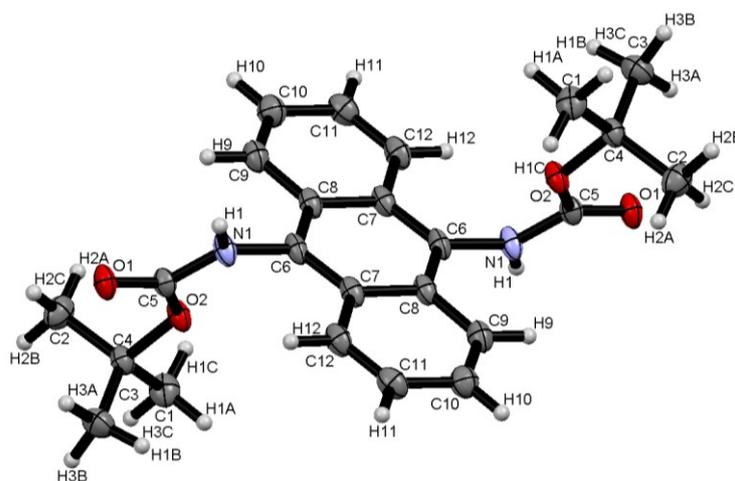


Figure 51. ORTEP diagram of crystal **4**. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level while isotropic hydrogen atoms are represented by spheres of arbitrary size.

Table 20. Distances (d) and angles (\angle) of hydrogen bonds and intermolecular interactions in the crystal **4**.

D--H..A ^{a, b}	$d(\text{D-H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H..A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D..A}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / \text{deg}$
N(1)--H(1)..O() #1	0.88	2.17	2.9463(17)	146
C(9)--H(9)..N(1) #2	0.95	2.55	2.8742(18)	100

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,y,1/2-z; #2 -x,1-y,-z.

^b The positions of hydrogen atoms were calculated based on geometrical adequacy.

3 - 7 参考文献

- (1) Li, Y.; Li, F.; Zhang, H.; Xie, Z.; Xie, W.; Xu, H.; Li, B.; Shen, F.; Ye, L.; Hanif, M.; Ma, D.; Ma, Y. *Chem. Commun.* **2007**, 231–233.
- (2) (a) D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1585–1595; (b) Scott, J. L.; Yamada, T.; Tanaka, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1697–1701; (c) Mizobe, Y.; Hinoue, T.; Miyata, M.; Hisaki, I.; Hasegawa, Y.; Tohnai, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 1162–1172; (d) Liu, s.; Li, F.; Diao, Q.; Ma, Y. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 613–617; (f) Kohmoto, S.; Tsuyuki, R.; Hara, Y.; Kaji, A.; Takahashi, M.; Kishikawa, K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9158–9160.
- (3) (a) Kim, Y.; Bouffard, j.; Kooi, E. S.; Swager, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13726–13731; (b) Holzer, W.; Penzkofer, A.; Stockmann, R.; Meysel, H.; Liebegott, H.; Hörhold, H. H. *Polymer* **2001**, *42*, 3183–3194; (c) Belton, C.; O'Brien, D. F.; Blau, W. J.; Cadby, A. J.; Lane, P. A.; Bradley, D. D. C.; Byrne, H. J.; Stockmann, R.; Hörhold, H.-H. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1059–1061.
- (4) Chen, J.; Neels, A.; Fromm, K. M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8282–8284.
- (5) Fu, X.; Yue, Y.; Guo, R.; Li, L.; Sun, W.; Fang, C.; Yan, C.; Yan, C. *CrystEngComm.* **2009**, *11*, 2268–2271.
- (6) (a) Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, Li.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, Z.; Liu, Y.; Zhu, D.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2001**, 1740–1741; (b) An, B.-K.; Kwon, S.-K.; Jung, S.-D.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410–14415; (c) Dong, Y.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Li, Z.; Sun, J.; Sung, H. H.-Y.; Williams, I. D.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2007**, 40–42; (d) Z. Ning, Z.; Chen, Z.; Zhang, Q.; Yan, Y.; Qian, S.; Cao, Y.; Tian, H. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3799–3807; (e) Wu, Y.-T.; Kuo, M. Y.; Chang, Y.-T.; Shin, C.-C.; Wu, T.-C.; Tai, C.-C.; Cheng, T.-H.; Liu, W. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9891–9894; (f) Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2009**, 4332–4353; (g) Wang, M.; Zhang, D.; Zhang, G.; Zhu, D. *Chem. Commun.* **2008**, 4469–4471.; (h) Wang, W.; Lin, T.; Wang, M.; Liu, T.-X.; Ren, L.; Chen, D.; Huang, S. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 5983–5988; (i) An, P.; Shi, Z.-F.; Dou, W.; Cao, X.-P.; Zhang, J.-L. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4364–4377; (j) Zhao, Z.; Chen, S.; Shen, X.; Mahtab, F.; Yu, Y.; Lu, P.; Lam, J. W. W.; Kwok, H. S.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 686–688; (k) Kamino, S.; Horio, Y.; Komeda, S.; Minoura, K.; Ichikawa, H.; Horigome, J.; Tatsumi, A.; Kaji, S.; Yamaguchi, T.; Usami, Y.; Hirota, S.; Enomoto, S.; Fujita, Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9013–9015; (l) Wang, B.; Wang, Y.; Hua, J.; Jiang, Y.; Huang, J.; Qian, S.; Tian, H.; *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2647–2655; (m) Hirose, T.; Higashiguchi, K.; Matsuda, K. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1057–1063; (n) He, T.; Tao, Z.; Yang, J.; Guo, D.; Xia, H.; Jia, J.; Jiang, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2907–2909; (o) Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z.; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361–5388; (p) Yuan, W. Z.; Hu, R.; Lam, J. W. Y.; Xie, N.; Jim, C. K. W.; Tang, B. Z. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2847–2856.
- (7) (a) Wasielewski, R. M.; Minsek, W. D.; Niemczyk, P. M.; Svec, A. W.; Yang, C. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2823–2824; (b) Sclafani, A. J.; Maranto, T. M.; Sisk, M. T.; Van Arman, A. S.

Tetrahedron Lett. **1996**, *37*, 13, 2193–2196; (c) Dey, J.; Warner, M. I. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4872–4878; (d) Rettig, W.; Paepflow, B.; Herbst, H.; Ilen, M. K.; Desvergne, J.-P.; Bouas-Laurent, H. *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 453–460; (e) Ihmels, H.; Leusser, D.; Pfeifferb, M.; Stalke, D. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6867–6875; (f) Giroa, G.; Cocchia, M.; Fattoria, V.; Gadretb, G.; Ruanib, G.; Murgiab, M.; Cavallinib, M.; Biscarinib, F.; Zambonib, R.; Loontjensc, T.; Thiesc, J.; Leighd, A. D.; Morales, F. A. *Synthetic Metals* **2001**, *122*, 27–29; (g) Ayabe, M.; Kishida, T.; Fujita, N.; Sada, K.; Shinkai, S. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2744–2747; (h) Takahashi, M.; Odagi, T.; Tomita, H.; Oshikawa, T.; Yamashita, M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2455–2458; (i) Gunnlaugsson, T.; Lee, C. T.; Parkesh, R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 22, 4065–4068; (j) Ghorai, S.; Bhattacharyya, D.; Bhattacharjya, A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6191–6194; (k) Gunnlaugsson, T.; Leeb, C. T.; Parkesh, R. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11239–11249; (l) Cicogna, F.; Ingrosso, G.; Lodato, F.; Marchetti, F.; Zandomeneghi, M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11959–11968; (m) Kwon, Y. J.; Singh, J. N.; Kim, N. H.; Kim, K. S.; Kim, S. K.; Yoon, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8892–8893; (n) Shiraishi, Y.; Tokitoh, Y.; Nishimura, G.; Hirai, T. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 13, 2611–2614; (o) Ho, T.-I.; Elangovan, A.; Hsu, H.-Y.; Yang, S.-W. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8626–8633; (p) Fudickar, W.; Fery, A.; Linker, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9386–9387; (q) Qin, D.-B.; Xu, F.-B.; Wan, X.-J.; Zhaob, Y.-J.; Zhang, Z.-Z. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5641–5643; (r) Kim, K. S.; Singh, J. N.; Kwon, J.; Hwang, I.-C.; Park, J. S.; Kim, S. K.; and Yoon, J. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6065–6072; (s) Zhang, X.; Sasaki, K.; Kuroda, Y.; *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4872–4877; (t) Ghosh, K.; Sarkar, A. R.; Masanta, G. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8725–8729; (u) Ghosh, K.; Masanta, G.; Chattopadhyay, P. A. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6129–6132; (v) Rameshbabu, K.; Kim, Y.; Kwon, T.; Yoo, J.; Kim, E. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4755–4760; (w) Xu, Z.; Kim, S.; Leeb, K.-H.; Yoon, J. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3797–3800; (x) Gong, W.; Hiratani, K. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5655–5657; (y) Ghosh, K.; Saha, I. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4591–4595; (z) Ghosh, K.; Masanta, G. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2592–2597; (aa) Chen, K.-H.; Yang, J.-S.; Hwang, C.-Y.; Fang, J.-M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 20, 4401–4404; (ab) Ryu, D.; Park, E.; Kim, D.-S.; Yan, S.; Lee, Y. J.; Chang, B.-Y.; Ahn, H.K. (ac) *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2394–2395; (ad) Ghosh, K.; Sarkar, R. A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 85–88; (ae) Iwaura, R.; M Ohnishi-Kameyama, A.; Iizawa, T. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3729 – 3735; (af) Ghosh, K.; Sarkar, T.; Chattopadhyay, P. A. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 1211–1218; (ag) Kim, N. H.; Lim, J.; Lee, N. H.; Ryu, J.-W.; Kim, J. M.; Lee, J.; Lee, D.-U.; Kim, Y.; Kim, S.-J.; Lee, K. D.; Lee, H.-S.; Yoon, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6, 1314–1317; (ah) Lin, S.-H.; Wu, F.-I.; Tsai, H.-Y.; Chou, P.-Y.; Chou, H.H.; Cheng, C.-H.; Liu, R.-S.; Liu, R.-S. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 8122–8128; (ai) Ikedu, S.; Nishimura, Y.; Arai, T. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8227–8233.

(8) (a) Lewis, F. D.; Yang, J.-S.; Stern, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12029–12307; (b) Lewis, F. D.; Yang, J.-S. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1775–1781.

(9) V. L. Furer, *J. Mol. Struct.* **1998**, *449*, 53–59.

- (10) Yu, L.; Stephenson, A. G.; Mitchell, A. C.; Bunnell, A. Charles.; Snorek, V. S.; Bowyer, J. J.; Borchardt, B. T.; Stowell, G. J.; Byrn, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 585-591.
- (11) (a) Zhang, H.; Zhang, Z.; Ye, K.; Zhang, J.; Wang, Y. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2369–2372; (b) Kitamura, C.; Ohara, T.; Kawatsuki, N.; Yoneda, A.; Kobayashi, T.; Naito, H.; Komatsu, T.; Kitamura, T. *CrystEngComm*, **2007**, *9*, 644–647; (c) Fernández-Mato, A.; García, D. M.; Peinador, C.; Quintela, M. J.; Sánchez-Andújar, M.; Pato-Doldán, B.; Señaris-Rodríguez, A. M.; Tordera, D.; Bolink, J. H. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, 460–464.
- (12) (a) Jetti, R. K. R.; Bhogala, R. B.; Gorantla, R. A.; Karusula, R. N.; Datta, D. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2039–2044; (b) Sreekanth, R. B.; Vishweshwar, P.; Vyas, K. *Chem. Commun.*, **2007**, 2375–2377; (c) Aitipamula, S.; Nangia, A. *Chem. Commun.* **2005**, 3159–3161; (d) Singh, D.; Baruah, B. J. *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 2688–2694.
- (13) Wei, R.; Song, P.; Tong, A. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 3467–3474.
- (14) (a) X. Gu, J. Yao, G. Zhang, Y. Yan, C. Zhang, Q. Peng, Q. Liao, Y. Wu, Z. Xu, Y. Zhao, H. Fu and D. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *22*, 4862–4872; (b) Harada, N.; Abe, Y.; Sarasawa, S.; Koga, N. *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 6282–6285; (c) Abe, Y.; Karasawa, S.; Koga, N. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15038–15048.
- (15) (a) Chen, J.; Law, W. C. C.; Lam, Y. W. J.; Dong, Y.; Lo, F. M.S.; Williams, D. I.; Zhu, D.; Tang, Z. B. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1535–1546; (b) Chen, J.; Xu, B.; Ouyang, X.; Tang, Z. B.; Cao, Y. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7522-7526; (c) Liu, Y.; Tao, X.; Wang, F.; Shi, J.; Sun, J.; Yu, W. Ren, Y.; Zou, D.; Jiang, M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6544–6549; (d) Deng, C.; Niu, Y.; Peng, Q.; Qin, A.; Shuai, Z.; Tang, B. *Z. J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 014304; (e) Chien, R.-H.; Lai, C.-T.; Hong, J.-L. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12358–12366.
- (16) (a) Gao, B.-R.; Wang, H.-Y.; Hao, Y.-W.; Fu, L.-M.; Fang, H.-H.; Jiang, Y.; Wang, L.; Chen, Q.-D.; Xia, H.; Pan, L.-Y.; Ma, Y.-G.; Sun, H.-B. *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 128–134. (b) Qian, Y.; Cai, M.-M.; Xie, L.-H.; Yang, G.-Q.; Wu, S.-K.; Huang, W. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 397–404.
- (17) (a) Qian, Y.; Li, S.; Zhang, G.; Wang, Q.; Wang, S.; Xu, H.; Li, C.; Li, Y.; Yang, G. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5861–5868; (b) Hu, R.; Li, S.; Zeng, Y.; Chen, J.; Wang, S.; Li, Y.; Yang, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2044–2051; (c) He, T.; Tao, X.; Yang, J.; Guo, D.; Xia, H.; Jia, J.; Jiang, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2907–2909; (d) Cai, M.; Gao, Z.; Zhou, X.; Wang, X.; Chen, S.; Zhao, Y.; Qian, Y.; Shi, N.; Mi, B.; Xie, L.; Huang, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5289–5296.
- (18) Lamère, J.-F.; Saffon, N.; Santos, I. D.; and Fery-Forgues, S. *Langmuir* **2010**, *26*, 10210–10217.
- (19) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.

4 総括

近年、分子間相互作用を駆使し有機結晶中での分子の配列化に基づき、様々な構造体の構築や機能性材料の研究がなされている。特に包接能や導電性、発光特性等の機能性の付与が試みられている。

本研究では、主に水素結合を用いた芳香環の配列化を通して、蛍光性分子の発光制御を試みた。芳香環の配列制御は以下の2つの方法により行った。第一はユニット分子との共結晶化による芳香族分子の配列化である。ユニット分子として、両末端に水素結合部位となる、2つのカルボキシ基を有したコの字型分子を採用し、ジピリジル誘導体等の芳香族分子の配列化を目指した(第2章)。第二は、発光性の芳香環自体に水素結合基を導入する事で、発光性分子を配列化させ、固体状態での発光性の向上を目指した(第3章)

第2章では、コの字型分子を用い、ジピリジル誘導体等の芳香族分子と共結晶を形成させ、三重らせん構造やジグザグ型構造、ひし形構造、チャンネル構造等の多様な結晶構造の構築を行った。三重らせん構造中では、ジピリジル誘導体の配列化がなされている。発光性分子である2,6-ジピリジルアントラセンの配列制御では、発光スペクトルが単一成分のスペクトルよりも長波長側にシフトしている事からも、配列化の有用性が示唆された。また金属錯体を利用せずに有機分子のみで三重らせんを構築した例は珍しく、興味深いものである。ジグザグ型構造では、キラル結晶が分晶し、光学活性を示す結晶も得られている。不斉中心を持たないキラル結晶の分晶は、光学的にも興味深い。共結晶の構造は導入する芳香族ゲスト分子の水素結合方向によっても大きく影響を受けた。取り込むジピリジル誘導体の水素結合方向が分子軸と同一方向の場合、前述のようにらせん構造やジグザグ型構造が得られた。一方、水素結合方向が分子軸と同一方向でない場合では、チャンネル構造やひし形構造が得られた。チャンネル内には溶媒分子と水分子が多数取り込まれた。また再結晶に用いる溶媒を変える事で、チャンネル構造が直線状の結晶や網目状の結晶、チャンネルを有しない結晶の3種類の疑似結晶多形が発現した。ひし形構造は、2-アミノピリミジンやメラミンとの共結晶中でのヘテロテトラマーの形成により見られた。これは結晶中でのコの字型分子のねじれ角が $12\text{-}52^\circ$ と分子構造がかなり柔軟であるためである。多様な結晶構造の構築は、この柔軟なねじれに由来する。さらに水結合部位であるカルボキシ基の位置を換える事で、結晶配列に多様性を持たせることに成功した。水素結合方向が分子軸と同一方向のジピリジル誘導体であっても、水分子のチャンネルを有する三重らせん構造やジグザグ型構造、ねじれた層構造が構築できた。また、溶媒分子の取り込みの有無による疑似結晶多形も発現した。このコの字型分子は4種類の配座をとり、それに応じて水素結合部位が異なる方向に向き、上記の多様な結晶構造の構築が可能となった。

第3章では、発光性分子を水素結合により、発光部位同士が向き合ったペア型に配列さ

せ、形成したペア同士の積層化を抑制する事で、通常室温下では発光効率の低い固体（結晶）状態でのダイマー発光を発現させる事に成功した。設計したアントラセン誘導体では4つのタイプの水素結合様式が可能であり、形成したペアの層とアルキル鎖の層が交互に積層化されたカラム構造やヘリンボーン構造によって、ペア間の積層化が抑制されている。また結晶中でペア型配列をとるアントラセン誘導体は溶液中で凝集による AIE 特性を示した。これは、溶液中でのカルバメート基とアントラセン環との間の回転阻害による消光に由来する。さらに水素結合様式の違いによる2色の発光色を持つ多形結晶の作成に成功した。準安定な構造の青色発光を示す結晶は、加熱する事により、安定な構造で緑色発光を示す結晶に転移した。また、ポリマーフィルム中に分散させる量を変える事で、青色発光と緑色発光を示すフィルムの作り分けに成功した。発光スペクトルより、ペア形成自体は、起こりやすく、凝集状態やフィルム状態、アモルファス状態においても、ペアを形成していると考えられる。さらに極大発光波長や蛍光寿命、アントラセン環の π -平面同士の重なり度合、発光種の割合、発光量子収率の関係を精査することで、蛍光寿命と極大発光波長、アントラセン環同士の重なり度合には、ある程度の相関がある事が分かった。さらにアントラセン環の π -平面同士の重なり度合や極大発光波長と発光種（ダイマー割合）との関係から、発光種がモノマーからダイマーへの切り換わりには閾値が存在し、また発光量子収率は極大発光波長や蛍光寿命、アントラセン環の π -平面同士の重なり度合、発光種の割合に対して、直接的な相関はない事を示した。

以上、新しく開発した2つの方法論により、芳香族化合物の配列制御を通して、蛍光発光の制御を目指した。コ字型分子との共結晶の系は、導入する芳香族化合物だけでなく、コ字型分子の両末端の水素結合部位を換えることができる。そのため、導入する芳香族化合物とコ字型分子の末端部位の組み合わせにより、多様な結晶構造を構築でき、より最適な系を探索できる。さらにコ字型分子の水素結合部位等を適切に修飾する事で、結晶系に限らず、溶液状態やゲル状態、液晶状態等の様々な形態での応用が可能である。一方、発光性分子をペア型に配列させた系では、カルバメート基にキラル部位を導入したが、2点の水素結合により固定されているため、発光部位同士をねじる事ができず、励起子-励起子相互作用によるコットン効果が得られず、円二色性は観測されなかった。しかしながら、発光性の点では、優れた特性を示し、結晶状態に限らず、アモルファス状態や凝集状態でも長波長の発光を発現させる事に成功した。特に、フィルム作製時の配合比による発光波長の制御・調節ができる機能性や溶液中では、発光しないという AIE 特性は、発光材料への応用できる可能性が高い。また、発光性分子のペアを形成し、ペアごとに分散させる考えは、他の系にも、応用が可能であり、発光効率の低さ故にあまり研究対象にされなかったダイマー発光やエキシマー発光を用いた材料研究に大きな影響を与えると考えられる。

本研究のさらなる発展として、コの字型分子の持つ柔軟な分子内のねじれと発光性分子の重なりによる長波長発光の特性に合わせ、系に光学活性部位を導入し、ねじれ方向を一方向に偏らせる事で、円二色性や円偏光蛍光の発現が考えられる。円偏光発光は次世代の3次元ディスプレイとして期待されており、効率のより発光材料が求められている。また、コの字型分子の共結晶で見られた多量の水分子と溶媒分子を包接した系では、アミンや金属塩等の包接の可能性があり、学術的な面でも興味深い。さらにペア形成において、水素結合に基づく結晶多形により、青色と緑色の発光を持つ2つの多形結晶が得られたが、発光性分子や水素結合様式の調節により、同一分子の結晶から赤緑青 (RGB) の発光が発現すれば、非常に有用な発光材料となる。

以上、本研究の総括と展望についてまとめた。本研究で得られた知見がこれからの結晶工学や光化学の分野等に少しでも役に立ち、さらには新規発光材料等への礎になれば幸いである。

5 既公表論文

U-Shaped Ureadicarboxylic Acid as a Versatile Folding Unit for Construction of Zigzag-type Architecture

Shugo Hisamatsu, Hyuma Masu, Isao Azumaya, Masahiro Takahashi, Keiki Kishikawa, Shigeo Kohmoto,

Cryst. Growth Des. **2011**, *11*, 1453-1457

U-Shaped Aromatic Ureadicarboxylic Acids as Versatile Building Blocks: Construction of Ladder and Zigzag Networks and Channels

Shugo Hisamatsu, Hyuma Masu, Isao Azumaya, Masahiro Takahashi, Keiki Kishikawa, Shigeo Kohmoto

Cryst. Growth Des. **2011**, *11*, 5387-5395

Cocrystals of U-shaped Ureadicarboxylic Acid with 2-Aminopyrimidine and Melamine: Rhombus-shaped Cyclic Heterotetramer Motifs, publishing journal

Shugo Hisamatsu, Hyuma Masu, Masahiro Takahashi, Keiki Kishikawa, Shigeo Kohmoto

Tetrahedron Lett. **2012**, *53*, 3903-3906

Conformation-Directed Hydrogen-Bonding in meta-Substituted Aromatic Ureadicarboxylic Acid: A Conformationally Flexible U-Shaped Building Block

Shugo Hisamatsu, Hyuma Masu, Masahiro Takahashi, Keiki Kishikawa, Shigeo Kohmoto

Cryst. Growth Des. **2013**, *13*, 6, 2327-2334.

6 謝辞

本研究を行うに際して、適切なお指導とご鞭撻を下さった千葉大学大学院工学研究科教授 幸本 重男博士、同教授 岸川 圭希博士、同助教 高橋 正洋博士に心から感謝致します。また、発光寿命測定にご協力して頂きました同教授 唐津 孝博士、ならびに蛍光顕微鏡観察にご協力して下さった同准教授 山田真澄博士、同准教授 中村一希博士、そして化合物の物理データを測定して下さいました東邦大学薬学部教授 東屋 功博士及び千葉大学共用機器センター准教授 榊 飛雄真博士ならびに他の先生方、職員の方々に深く御礼申し上げます。

また、6年間の研究生生活を有意義なものにして下さった韋 寧君、牛木 龍二君、奥田 康裕君、小杉 将太君、佐川 弥君、富田 英幸君、野々下 奨君、長谷山 貴之君、古川 優樹君、吉井 彩乃さん、青柳 翔太君、金崎 開君、齋藤 昂秀君、ジョン ギョウン君、但野 信悟君、中古 知貴君、長谷川 直史君、吉本 裕亮君、大坪 亮一君、可児 靖規君、蔣 世奇君、関澤 慎吾君、ムルン テムールンさん、森山 祐樹君、湯本 拓也君、渡邊 友浩君、片町 仁哉君、荊 美玲さん、小林 文人君、今野 隆寛君、佐藤 来君、杉山 嵩明君、張 艶棋さん、名雪 涼君、芳賀 裕理さん、晴山 和直君、潘 蕊さん、渡辺 一平君、黄 哲彬君、麻生 貴史君、碓屋 由侑さん、井上 翔太君、井上 堯大君、小林 孝弘君、小宮 世乃吏さん、鹿内 理紗さん、鈴木 健君、富高 泉君、中井 貴之君、羽鳥 修平君、吉野 浩彰君、また、御卒業された秋山 誠二先輩、小笹 太郎先輩、鈴木 敬一先輩、世良田 優先輩、生田目 慎吾先輩、林 寛之先輩、原 裕二郎先輩、原 有紀子先輩、武川 純先輩、市川 陽子先輩、奥山 真平先輩、垣見 奈々、木村 裕先輩、黒田 侑先輩、河野 和起先輩、佐々木 克幸先輩、平野 真孝先輩、深川 智佳子先輩、森保 慎吾先輩に深く感謝致します。

そして、様々な場面で大変お世話になった同期の猪坂 美幸さん、梶 智晃さん、片桐 健さん、五郡 維甫さん、檜森 章吾さん、増岡 佑作さん、宮崎 智基さん、山本 理絵さん、横田 信幸さん、吉原 和也さん、吉村 剛志さんに心より御礼申し上げます。ありがとうございました。

最後に、これまでの研究生生活を支援して頂いた家族に深く感謝致します。

2014年1月
久松 秀悟

