

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成 24 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	自己組織化を活用した光機能性素子の創製
研究機関・ 部局・職名	東京工業大学・資源化学研究所・准教授
氏名	吉沢 道人

1. 当該年度の研究目的

本研究の目的は、発光性能を有する多環芳香族分子の自己組織化により、芳香環に囲まれた内部空間を有する三次元ナノ構造体を簡便にかつ精密に構築すると共に、その分子内包能を活用した新規な光機能性物質群を創製することである。

本年度は次の研究課題を設定して、新規なナノ構造体の構築からその機能開拓までを目指した。まず、(1)本プログラムの初年度に合成を達成したアントラセン環を有する金属架橋カプセルの分子内包能を解明し、(2)その外部環境に応じた発光性能のスイッチングを達成する。また、金属イオンを必要としない機能性の三次元ナノ構造体の開発を目指して、(3)イオン性共有結合を利用したボウル型分子および(4)π-スタッキングを利用したカプセル型分子を構築し、それらの機能を明らかにする。さらに、(5)幅広い発光色を呈する三分岐型分子の開発も行う。これらの研究の実施状況を以下に述べる。

2. 研究の実施状況

本年度の研究成果の概要を以下に述べる。

(1)金属架橋カプセルの分子内包能:前年度に引き続き、湾曲型配位子とパラジウムイオンの自己組織化で形成する金属架橋カプセルの機能を探索した結果、パラジウムカプセルはピレンやトリフェニレン(平面状分子)だけでなく、2分子のコラヌレン(お椀型分子)を内包し、前例の無いカプセル型構造を安定化できることが明らかになった。また、2種類の分子のペア選択的な内包も達成した。

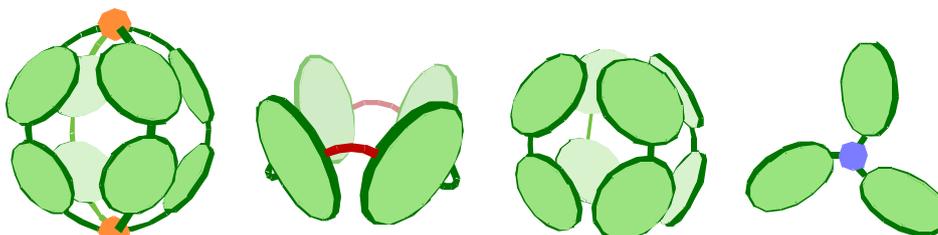
(2)金属架橋カプセルの発光性スイッチング:銅を含む金属架橋カプセルの構築に成功し、それが外部環境応答型の発光性能を示すことを見出した。すなわち、銅カプセルは配位性の低い溶媒中では無発光であるのに対し、配位性の溶媒中では紫外光照射により強く青色発光することが明らかになった。

(3)イオン性ボウル型分子の構築:上記の金属架橋カプセルで用いた湾曲型配位子を有機鎖で連結することで、金属イオンを必要としない三次元ナノ構造体の構築を達成した。実際に、2つの湾曲型配位子を2つのメチレン鎖で架橋することで、イオン性共有結合を利用したボウル型分子の合成に成功した。この分子は約1nmのポケット空間を有し、カルボニル基を含む有機分子を選択的に認識した。

(4)光機能性分子カプセルの開発:本年度は新たに、π-スタッキングを利用したカプセル型分子の構築にも挑戦した。ひも状の両親媒性分子が水中で形成するミセルを模倣して、湾曲型骨格を含む新規な両親媒性分子を設計し、それらが水中で自己組織化して、1-2nmの球状分子カプセルが形成することを見出した。このカプセルは色素分子の内包能を有すると共に、紫外光照射によりホスト-ゲスト間のエネ

ルギー移動を介した特異な発光性能を発現した。

(5)三分岐型分子の溶媒応答型発光能:ヘテロ原子(窒素およびリン)を含む三分岐型分子を新規に合成し、それらが用いる溶媒種に応じて幅広い発光色を呈することが明らかになった。



3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 6 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 4 件 Zhiou Li, Norifumi Kishi, Kenji Yoza, Munetaka Akita, <u>Michito Yoshizawa</u>* “Isostructural M₂L₄ Molecular Capsules with Anthracene Shells: Synthesis, Crystal Structures, and Fluorescent Properties”, <i>Chem. Eur. J.</i>, 2012, <i>18</i>, 8358–8365 (DOI: 10.1002/chem.201200155). Zhiou Li, Hiromi Ishizuka, Yoshihisa Sei, Munetaka Akita, <u>Michito Yoshizawa</u>* “Extended Fluorochromism of Anthracene Trimers with a meta-Substituted Triphenylamine or Triphenylphosphine Core” <i>Chem. Asian J.</i>, 2012, <i>7</i>, 1789–1794 (DOI: 10.1002/asia.201200310). Kohei Yazaki, Norifumi Kishi, Munetaka Akita, <u>Michito Yoshizawa</u>* “A Bowl-Shaped Organic Host Using Bispyridine Ligands: Selective Encapsulation of Carbonyl Guests in Water” <i>Chem. Commun.</i>, 2013, <i>49</i>, 1630–1632 (DOI: 10.1039/C3CC38869G). Kei Kondo, Akira Suzuki, Munetaka Akita, <u>Michito Yoshizawa</u>* “Micelle-like Molecular Capsules with Anthracene Shells as Photoactive Hosts” <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>, 2013, <i>52</i>, 2308–2312 (DOI: 10.1002/anie.201208643). (掲載済み一査読無し) 計 0 件 (未掲載) 計 2 件 Norifumi Kishi, Zhiou Li, Yoshihisa Sei, Munetaka Akita, Kenji Yoza, Jay S. Siegel, <u>Michito Yoshizawa</u>* “Wide-Ranging Host Capability of a Pd(II)-Linked M₂L₄ Molecular Capsule with an Anthracene Shell” <i>Chem. Eur. J.</i>, 2013, <i>19</i>, accepted. Akira Suzuki, Kei Kondo, Munetaka Akita, <u>Michito Yoshizawa</u>* “Atroposelective Self-Assembly of a Molecular Capsule from Amphiphilic Anthracene Trimers” <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>, 2013, <i>52</i>, accepted.</p>
<p>会議発表 計 39 件</p>	<p>専門家向け 計 36 件 CRPC-Lecture Tour in Taiwan (①National Taiwan Univ., ②National Dong Hua Univ., ③Tamkang Univ., ④ Academia Sinica, ⑤National Tsing-Hua Univ. Taiwan) 2012 年 4 月 15–27 日 ○<u>Michito Yoshizawa</u> 「Functional Supramolecular Capsules with Large Aromatic Rings」(招待講演) Canada-Japan Joint Symposium on Supramolecular Nanomaterials Science (Whistler, Canada) 2012 年 5 月 13–16 日 ○<u>Michito Yoshizawa</u> 「Self-Assembled Molecular Capsules with a Large Aromatic Shell」(招待講演) 第 9 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム (北海道大学 札幌キャンパス) 2012 年 5 月 26–27 日 ○近藤圭・鈴木輝・<u>吉沢道人</u>・<u>穂田宗隆</u> 「芳香環ミセル:アントラセン環の修飾と発光特性」(ポスター) / ○矢崎晃平・貴志礼文・<u>吉沢道人</u>・<u>穂田宗隆</u> 「水溶性ボウル状分子:アントラセンに囲まれた疎水空間の性質」(ポスター) / ○李稚鷗・石塚広美・清悦久・<u>吉沢道人</u>・<u>穂田宗隆</u> 「3 分岐型アントラセン 3 量体:溶液および固体蛍光特性」(ポスター) ネイチャー・テクノロジー研究会 (乃村工藝社 台場) 2012 年 6 月 13 日 ○<u>吉沢道人</u> 「ナノテクノロジー:複数の分子から組み上がる分子フラスコ」(招待講演) EuCheMs Organic Division Young Investigator Workshop (Vienna) 2012 年 8 月 23–26 日 ○<u>Michito Yoshizawa</u> 「Functional Supramolecular Capsules with Large Aromatic Rings」(招待講演) 2012 年光化学討論会 (東京工業大学 大岡山キャンパス) 2012 年 9 月 12–14 日 ○李 稚鷗・石塚広美・清悦久・<u>吉沢道人</u>・<u>穂田宗隆</u> 「窒素またはリンをコアとする 3 分岐型アントラセン 3 量体の蛍光特性」(ポスター)</p>

	<p>第61回高分子討論会 (名古屋工業大学) 2012年9月19-21日 ○矢崎晃平・貴志礼文・吉沢道人・穂田宗隆 「アントラセン環を含む有機配位子を利用した水溶性分子ボウルの構築とゲスト内包能」(口頭)／○吉沢道人・近藤圭 「アントラセン環に囲まれた超分子ナノ空間の発光特性」(依頼講演)</p> <p>第23回基礎有機化学討論会 (京都テルサ) 2012年9月19-21日 ○近藤圭・吉沢道人・穂田宗隆 「アントラセン骨格を有する芳香環ミセル: 内部空間修飾と発光特性」(口頭)／○貴志礼文・吉沢道人・穂田宗隆 「アントラセン環を有する金属架橋チューブ: フラーレンの選択的包接」(ポスター)／○鈴木輝・吉沢道人・穂田宗隆 「長鎖親水基を有するテープ状アントラセン3量体の性質」(ポスター)</p> <p>第62回錯体化学討論会 (富山大学 五福キャンパス) 2012年9月21-23日 ○津田駿介・大河亮太・李稚鷗・吉沢道人・穂田宗隆 「アントラセン環を有する金属架橋カプセルの内部空間修飾と分光学的性質」(口頭)／○M. Yoshizawa, N. Kishi 「Functional Supramolecular Capsules with Anthracene Shells」(招待講演)</p> <p>International School & Symposium on Molecular Materials & Devices (ISSMMD) 2012 (英国・ダーラム大学) 2012年9月24-28日 ○N. Kishi, M. Yoshizawa, M. Akita 「A Pd(II)-linked Molecular Capsule with Anthracene Rings: Encapsulation of Large Guest Molecules up to 1 nm」(poster & oral)／○K. Hagiwara, M. Yoshizawa, M. Akita 「A Molecular Tube from Covalently Linked Anthracenes and meta-Phenylene Spacers」(poster & oral)</p> <p>第2回CSJ化学フェスタ (東京工業大学 大岡山キャンパス) 2012年10月14-17日 ○近藤圭・吉沢道人・穂田宗隆 「両親媒性アントラセン2量体による発光性ナノカプセルの構築」(ポスター)／○萩原啓太・清悦久・吉沢道人・穂田宗隆 「4つのアントラセンを有するナノチューブ: 合成と構造決定」(ポスター)／○吉沢道人 「自己組織化を活用した芳香環ナノカプセルの開発」(招待講演)</p> <p>錯体化学若手の会 関東支部勉強会 (東京大学 本郷キャンパス) 2012年12月1日 ○吉沢道人 「アントラセン環を含む三次元ナノ構造体: 錯体から非錯体まで」(依頼講演)</p> <p>第13回リング・チューブ超分子研究会 (東京工業大学 ずさかけ台キャンパス) 2013年2月22,23日 ○萩原啓太・吉沢道人・穂田宗隆 「4つのアントラセン環を有する水溶性の分子ナノチューブ」(ポスター)／○矢崎晃平・吉沢道人・穂田宗隆 「アントラセン環を有するボウル状分子の構築とカルボニル基を持つ分子の選択的内包」(ポスター)／○松井千尋・李 稚鷗・吉沢道人・穂田宗隆 「アントラセン環に囲まれたナノ空間を有するリン架橋かご型分子の構築」(ポスター)</p> <p>日本化学会 第93春季年会 (立命館大学 琵琶湖・草津キャンパス) 2013年3月22-25日 ○李 稚鷗・吉沢道人・穂田宗隆 「アントラセン環を含む窒素架橋マクロサイクルの構築と蛍光特性」(口頭)／○貴志礼文・吉沢道人・穂田宗隆 「アントラセン環を有する金属架橋チューブ: フラーレン類の内包と放出」(口頭)／○近藤圭・吉沢道人・穂田宗隆 「芳香環ミセル: アントラセン骨格への官能基導入と発光性ゲストの内包」(口頭)／○萩原啓太・吉沢道人・穂田宗隆 「4つのアントラセン環を有する分子チューブの短段階合成と外面修飾」(口頭)／○鈴木輝・吉沢道人・穂田宗隆 「両親媒性アントラセン3量体: 合成と自己集合と分光学的性質」(口頭)／○矢崎晃平・吉沢道人・穂田宗隆 「アントラセン環を有する水溶性ボウル型分子による選択的分子認識」(口頭)／○津村弦輝・李 稚鷗・吉沢道人・穂田宗隆 「4つのアントラセン環を有する非環状分子の合成と性質」(口頭)／○吉沢道人 「芳香環ナノカプセルの構築と発光特性」(招待講演)</p> <p>一般向け 計3件</p> <p>東京工業大学博物館 サイエンスカフェ (東京工業大学 大岡山キャンパス) 2012年7月21日 ○吉沢道人 「超分子化学: ナノサイズのカプセルを作る！」(依頼講演)</p> <p>茨城工業高等専門学校 講演会 (茨城工業高等専門学校, 勝田) 2012年12月4日 ○吉沢道人 「新しい分子フラスコの開発を目指して」</p> <p>小山工業高等専門学校 講演会 (小山工業高等専門学校, 小山) 2012年12月5日 ○吉沢道人 「新しい分子フラスコの開発を目指して」</p>
<p>図書</p> <p>計0件</p>	
<p>産業財産権 出願・取得状況</p> <p>計0件</p>	<p>(取得済み) 計0件</p> <p>(出願中) 計0件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>http://www.res.titech.ac.jp/~smart/smartj.html</p>

様式19 別紙1

<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<p>「超分子化学: ナノサイズのカプセルを作る！」 2012年7月21日 東京工業大学大岡山キャンパス(東工大 博物館・百年記念館3階 フェライト会議室) 東京工業大学博物館 サイエンスカフェ 参加者 30名</p>
<p>新聞・一般雑誌等掲載 計8件</p>	<p>李 稚鷗・吉沢道人 “青色蛍光を発する分子カプセル =自己組織化を利用した三次元構造体の構築と光物性=” 光アイアンス 2013, 24(3), 52-55. 月刊 Newton 「ひとりでに組み上がる 発光性ナノカプセル」(2012年7月号, p.4) 日刊工業新聞 「ナノカプセル 希少金属使わず発光 東工大 コスト1/100」(2012年6月26日, 第1面) 日経産業新聞 「東京工業大学 資源化学研究所 様々な形の分子 合成」(2012年7月3日, 第10面) 日刊工業新聞 「東工大 湾曲型の分子カプセル ナノ制御、発光材に応用」(2013年1月29日, 第29面) 化学工業日報 「東工大 蛍光性のカプセル型ミセル開発 有機 EL などへの応用期待」(2013年1月29日, 第8面) 日経産業新聞 「光るカプセル状微粒子 東工大、有機EL向け応用」(2013年2月8日第8面) 米国化学会 Chemical & Engineering News 「Aromatic Groups Help Light Up Micelles」(2013年2月11日, p32)</p>
<p>その他</p>	<p>吉沢道人, 台湾招待講演(CRPC, NSC) 2012年4月15-27日 近藤圭 第9回ホスト・ゲスト化学シンポジウム ポスター賞受賞 2012年5月26,27日 貴志礼文 第44回構造有機化学若手の会 夏の学校 ポスター賞受賞 2012年8月2-4日 貴志礼文 第23回基礎有機化学討論会 ポスター賞受賞 2012年9月19-21日 萩原啓太 International School & Symposium on Molecular Materials & Devices (ISSMMD2012) ポスター賞受賞 2012年9月23-29日 英国・ダーラム大学 貴志礼文 International School & Symposium on Molecular Materials & Devices (ISSMMD2012) ポスター賞受賞 2012年9月23-29日 英国・ダーラム大学</p>

4. その他特記事項

特になし。

実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	99,000,000	66,000,000	16,500,000	16,500,000	0
間接経費	29,700,000	19,800,000	4,950,000	4,950,000	0
合計	128,700,000	85,800,000	21,450,000	21,450,000	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を 除く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	3,268,051	16,500,000	2,490	19,770,541	16,236,663	3,533,878	0
間接経費	0	4,950,000	0	4,950,000	4,950,000	0	0
合計	3,268,051	21,450,000	2,490	24,720,541	21,186,663	3,533,878	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	11,197,344	実験試薬、実験装置等
旅費	1,405,630	研究成果発表旅費等
謝金・人件費等	2,447,480	博士研究員 人件費8か月分
その他	1,186,209	学会・シンポジウム参加費、実験機器修理等
直接経費計	16,236,663	
間接経費計	4,950,000	
合計	21,186,663	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
分光蛍光光度計 (恒温制御システム)	日立F-7000型	1	4,477,200	4,477,200	2013/2/15	東京工業大学
				0		
				0		