

**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 25 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およびその機能開拓を目指した。まず、(1)昨年度に合成を達成した π -スタッキングを利用した分子カプセルの骨格修飾による光機能の向上を検討する。また、この分子カプセルの形成原理を応用して、(2)テープ状のC型両親媒性分子を活用した新型分子カプセルの構築を達成する。また、(3)外部刺激に応答する配位結合性ホスト分子を開発する。さらに、(4)外部環境に応答する新規な大環状分子の合成と性質を解明する。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)骨格修飾による光機能の向上:2つのアントラセン環を有する湾曲性の両親媒性分子(昨年度報告:近藤・吉沢ら, Angew.Chem.Int.Ed., 2013)に種々の官能基を導入することに成功した。それらは水中で数ナノサイズの分子カプセルを形成すると共に、カプセル骨格の修飾によりその発光性能の向上が観測された。また、その分子カプセルを利用した色素分子の内包能と発光特性を明らかにした(近藤・吉沢ら, 論文準備中)。

(2)新型分子カプセルの構築:3つアントラセン環を含むテープ状の新規な両親媒性分子を合成した。この分子は cis と trans の2つの異性体が存在するが、C型の cis 体のみが、水中で自己組織化して定量的に分子カプセルを形成した。この分子カプセルは、内包する分子の種類に応じて蛍光特性を変化することが明らかになった(鈴木・吉沢ら, Angew.Chem.Int.Ed., 2013)。

(3)外部刺激に応答するホスト分子:巨大分子のフラーレンの内包と放出が可能な新規なホスト分子を開発した。湾曲型の2座配位子と銀イオンをフラーレン C₆₀と混合するだけで、1分子の C₆₀を内包した配位結合性チューブが選択的に形成した。この C₆₀内包体に外部刺激(光照射)を与えることで、銀イオンの還元により、チューブからの C₆₀の放出を達成した(貴志・吉沢ら, J.Am.Chem.Soc., 2013)。

(4)外部環境に応答する大環状分子:4つのアントラセンが近接したユニークな大環状分子を合成することに成功した。分子内相互作用により、外部環境(溶媒種)に応じて蛍光色と蛍光強度に顕著な差が

様式19 別紙1

観測された(李・吉沢ら, Chem.Asian J., 2013)。

上記の研究成果および本研究開発プログラムで得られたこれまでの成果に関する総説を発表した(吉沢ら, Chem.Soc.Rev., 2014)。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 10 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 6 件 Norifumi Kishi, Zhiou Li, Yoshihisa Sei, Munetaka Akita, Kenji Yoza, J. 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>, 6313–6320 (DOI: 10.1002/chem.201204010) Sukumaran Santhosh Babu, Martin J. Hollamby, Junko Aimi, Hiroaki Ozawa, Akinori Saeki, Shu Seki, Kenji Kobayashi, Keita Hagiwara, <u>Michito Yoshizawa</u>, Helmuth Möhwald, Takashi Nakanishi “Nonvolatile Liquid Anthracenes for Facile Full-Colour Luminescence Tuning at Single Blue-Light Excitation” <i>Nature Commun.</i>, 2013, <i>4</i>, 1969 (DOI: 10.1038/ncomms2969) 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>, 8120–8123 (DOI: 10.1002/anie.201302789) Norifumi Kishi, Munetaka Akita, Motoshi Kamiya, Shigehiko Hayashi, H.-F. Hsu, <u>Michito Yoshizawa*</u> “Facile Catch and Release of Fullerenes Using a Photoresponsive Molecular Tube” <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 2013, <i>135</i>, 12976–12979 (DOI: 10.1021/ja406893y) <u>Michito Yoshizawa*</u>, J. K. Klosterman “Molecular Architectures of Multi-Anthracene Assemblies” <i>Chem. Soc. Rev.</i>, 2014, <i>43</i>, 1885–1898 (DOI: 10.1039/C3CS60315F) Zhiou Li, Yoshihisa Sei, Munetaka Akita, <u>Michito Yoshizawa*</u> “A Solvato-Fluorochromic Macrocyclic of Multiple Anthracene Fluorophores in Close Proximity” <i>Chem. Asian J.</i>, 2014, <i>9</i>, 1016–1019 (DOI: 10.1002/asia.201301648) (掲載済み一査読無し) 計 2 件 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= <i>光アライアンス</i> 2013, <i>24(3)</i>, 52–55. 近藤 圭・吉沢道人* アントラセン環の殻をもつ“芳香環ミセル”(特集:制限空間と高分子) <i>高分子</i> 2014, <i>63</i>(4月号), 229–230. (未掲載) 計 2 件 Norifumi Kishi, Munetaka Akita, <u>Michito Yoshizawa*</u> “Selective Host-Guest Interactions of a Transformable Coordination Capsule/Tube with Fullerenes” <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>, 2014, <i>53</i>, in press. 萩原啓太・吉沢道人* アントラセン環の殻を持つ三次元ナノ構造体の創製 <i>有機合成化学会誌</i> 2014, <i>72</i>(6月号), in press.</p>
<p>会議発表 計 55 件</p>	<p>専門家向け 計 49 件 日本化学会 第 94 春季年会(名古屋大学 東山キャンパス) 2014 年 3 月 27~30 日○結城翼・山科雅裕・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カプセル:空間拡張と分子認識能」(口頭) / ○神山美穂・鈴木輝・吉沢道人・穂田宗隆 「3分岐型の両親媒性アントラセン3量体:自己集合と色素内包と分光特性」(口頭) / ○野田翔吾・矢崎晃平・吉沢道人・穂田宗隆 「ジヒドロフェナジン環を有する金属架橋カプセル:構築と光学的性質」(口頭) / ○岡澤佑允・近藤圭・吉沢道人・穂田宗隆 「高い蛍光性を有する芳香環ミセル:アントラセン環と他の芳香環の比較」(口頭) / ○鈴木 輝・清 悦久・吉沢道人・穂田宗隆 「テープ状の両親媒性アントラセン4量体:立体構造制御とカプセル形成と分子認識」(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分子ナノチューブによる直鎖分子の内包」(口頭) / ○山科雅裕・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:ラジカル開始剤の安定化と重合反応」(口頭) / ○近藤 圭・吉沢道人・穂田宗隆 「アントラセン環を有する芳香環ミセル:連結ユニットの拡張と分子内包能」(口頭) / ○萩原啓太・吉沢道人・穂田宗隆 「アントラセン環を有する水溶性の分子ナノチューブ:分子内包と蛍光特性」(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カプセルとチューブ:相互構造変換とホスト-ゲスト相互作用」(口頭) / ○吉沢道人 「自己組織化によるπ電子ナノ空間の</p>

構築と光機能」(依頼講演) (特別企画: π 電子系物質が織りなす物性・機能・集合構造と未来)

新学術領域「柔らかな分子系」第2回ワークショップ (名古屋工業大学) 2014年3月26日 ○矢崎晃平・吉沢道人 「アントラセン環を有する剛直な分子チューブ: 柔軟な長鎖分子の内包」(口頭) / ○山科雅裕・吉沢道人 「アントラセン環を有する分子カプセル: 重合開始剤の保存と利用」(口頭)

Education and Research Center for Emergence of New Molecular Chemistry Symposium 2014 (東工大, くらまホール) 2014年3月12日 ○Kei Kondo, Munetaka Akita, Michito Yoshizawa 「Micelle-like Molecular Capsules with Anthracene Shells: Guest Encapsulation and Fluorescent Properties」(口頭) / ○Akira Suzuki, Munetaka Akita, Michito Yoshizawa 「Atroposelective Formation of a Molecular Capsule from Amphiphilic Anthracene Trimers」(ポスター) / ○Kouhei Yazaki, Munetaka Akita, Michito Yoshizawa 「An Anthracene-embedded Molecular Tube: Selective Encapsulation of Linear Hydrocarbons」(ポスター) / ○Masahiro Yamashina, Munetaka Akita, Michito Yoshizawa 「Stabilization of Radical Initiators within a Coordination Capsule with an Anthracene Shell」(ポスター)

FIRST シンポジウム「科学技術が拓く2030年」へのシナリオ (ベルサール新宿グランド) 2014年3月1日 ○吉沢道人 「自己組織化を活用した光機能性素子の創製」(ポスター)

International Symposium on Coordination Programming 2014 (Ito International Research Center, The University of Tokyo) 2014年1月20-22日 ○Michito Yoshizawa 「Anthracene-Based Molecular Architectures: Synthesis, Structure, and Function」(招待講演)

NZ-Japan Symposium on Supramolecular Nanomaterials (Queenstown, New Zealand) 2013年12月15-17日 ○Michito Yoshizawa 「Photofunctional Supramolecular Capsules with Anthracene Shells」(招待講演)

GEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry and Functional Materials 2013 (東京大学 武田ホール) 2013年12月15-17日 ○Masahiro Yamashina, Munetaka Akita, Michito Yoshizawa 「Stabilization of Radical Initiators within a Supramolecular Capsule bearing an Anthracene Shell」(ポスター) / ○Kohei Yazaki, Munetaka Akita, Michito Yoshizawa 「Cationic Bowl-Shaped Hosts Bearing Multiple Anthracene Rings: Selective Recognition of Carbonyl Guests in Water」(ポスター) / ○Yusuke Okazawa, Kei Kondo, Munetaka Akita, Michito Yoshizawa 「Fluorescent Properties of Micelle-like Molecular Capsules with Naphthalene and Phenanthrene Shells」(ポスター)

第23回日本MRS年次大会 (横浜) 2013年12月9,10日 ○吉沢道人 「複数のアントラセン環を有するナノ集合体の機能開発」(招待講演) (シンポジウムK: 自己組織化材料とその機能 XII)

International School and Symposium on Molecular Materials (ISSMM2013) (東京工業大学 蔵前会館) 2013年11月4-8日 ○Kei Kondo, Michito Yoshizawa, M. Akita 「Micelle-like Molecular Capsules with Anthracene Shells: Guest Encapsulation and Fluorescent Properties」(poster)

第3回CSJ化学フェスタ (タワーホール船堀) 2013年10月21-23日 ○山科雅裕・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によるラジカル重合開始剤の安定化」(ポスター) / ○鈴木 輝・吉沢道人・穂田宗隆 「両親媒性アントラセン3量体によるアトロプ選択的カプセル形成」(ポスター) / ○津村弦輝・吉沢道人・穂田宗隆 「4つのアントラセン環を含む蛍光性分子レセプターの合成と分子認識」(ポスター) / ○野田翔吾・矢崎晃平・吉沢道人・穂田宗隆 「金属架橋カプセルの構築と性質: アントラセン環とジヒドロフェナジン環の比較」(ポスター)

第7回分子科学討論会 (京都テルサ) 2013年9月24-27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分子ナノチューブ: 水溶化と分光学的性質」(口頭)

第64回コロイドおよび界面化学討論会 (名古屋工業大学) 2013年9月18-20日 ○近藤圭・吉沢道人・穂田宗隆 「芳香環ミセル: アントラセン環シェルの官能基化と蛍光性色素の内包」(口頭)

BGSU Department of Chemistry Seminar (Bowling Green State University, Ohio) 2013年9月13日 ○Michito Yoshizawa 「Functional Supramolecular Capsules with Anthracene Shells」(依頼講演)

246th ACS National Meeting (Indianapolis, Indiana) 2013年9月8-12日 ○Michito Yoshizawa, Kei Kondo, Akira Suzuki, Munetaka Akita 「Micelle-like Molecular Capsules with Large Aromatic Shells as Photofunctional Hosts」(oral)

第24回基礎有機化学討論会 (学習院大学 目白キャンパス) 2013年9月5-7日 ○鈴木 輝・吉沢道人・穂田宗隆 「両親媒性アントラセン3量体: アトロプ選択的カプセル形成とゲスト内包」(口頭) / ○矢崎晃平・吉沢道人・穂田宗隆 「4つのアントラセン環を有するカチオン性チューブ型分子の構築」(ポスター) / ○山科雅裕・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: ラジカル開始剤の内包効果」(ポスター) / ○岡澤佑允・近藤 圭・吉沢道人・穂田宗隆 「芳香環ミセルの構築と機能: アントラセン環と他の芳香環の比較」(ポスター)

15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-15) (台湾・台北) 2013年7月28日-8月2日 ○Keita Hagiwara, Michito Yoshizawa, Munetaka Akita 「Molecular Nanotubes Containing Four Anthracene Rings: Synthesis and Fluorescent Properties」(poster) / ○Kei Kondo, Michito Yoshizawa, Munetaka Akita 「Micelle-like Molecular Capsules with Anthracene Shells: Encapsulation of Fluorescent Dyes」(poster) / ○Akira Suzuki, Michito Yoshizawa, Munetaka Akita 「Atroposelective Formation of a

様式19 別紙1

	<p>Molecular Capsule from Amphiphilic Anthracene Trimers](poster) / OKouhei Yazaki, <u>Michito Yoshizawa</u>, Munetaka Akita 「Ionic Bowl-Shaped Hosts Bearing Four Anthracene Rings: Selective Recognition of Carbonyl Guests」(poster) / O Zhiou Li, Yoshihisa Sei, <u>Michito Yoshizawa</u>, Munetaka Akita 「A Solvato-Fluorochromic Macrocyclic Containing Anthracene Rings and Amino Linkers」(poster) / O<u>Michito Yoshizawa</u>, Norifumi Kishi, Zhiou Li, Munetaka Akita 「Wide-Ranging Host Capability of Molecular Capsules with Large Aromatic Shells」(poster)</p> <p>生体機能関連化学若手の会・第 25 回サマースクール(八王子セミナーハウス) 2013 年 7 月 26,27 日 O <u>吉沢道人</u> 「アントラセン環にこだわった三次元ナノ構造体の構築と機能」(招待講演)</p> <p>Japan-China Joint Symposium-Frontier of Coordination Chemistry at the Interface of Nano and Micro (IMS, Japan) 2013 年 6 月 13-15 日 O <u>Michito.Yoshizawa</u> 「Micelle-like Molecular Capsules as Photoactive Hosts」(依頼講演)</p> <p>ナノ学会 第 11 回大会(東京工業大学 大岡山キャンパス) 2013 年 6 月 6~8 日 O 貴志礼文・<u>吉沢道人</u>・<u>穂田宗隆</u> 「光応答性金属架橋チューブ: フラワーレンの内包と放出」(ポスター) / 近藤 圭・O <u>吉沢道人</u> 「芳香環ミセル: 蛍光性色素の内包と発光特性」(依頼講演)</p> <p>5th Gratama Workshop(東京工業大学 蔵前会館) 2013 年 5 月 29 日~6 月 1 日 O Keita Hagiwara, Munetaka Akita, <u>Michito Yoshizawa</u> 「Synthesis and Fluorescent Properties of Molecular Nanotubes Containing Four Anthracene Rings」(poster) / O <u>Michito Yoshizawa</u> 「Micelle-like Nanocapsules with Anthracene Shells as Photofunctional Molecular Hosts」(oral)</p> <p>一般向け 計 6 件</p> <p>東京工業高等専門学校出張講義(東京工業高等専門学校) 2014 年 1 月 30 日 山科雅裕・O <u>吉沢道人</u> 「超分子化学: 新しい分子フラスコの開発」(依頼講演)</p> <p>千葉県立長生高等学校 出張講義 (千葉県立長生高等学校, SSH) 2013 年 11 月 19 日 O <u>吉沢道人</u> 「超分子化学: 新しい分子フラスコの開発」(依頼講演)</p> <p>小山工業高等専門学校 ミニ講演会 (小山工業高等専門学校, 小山) 2013 年 11 月 12 日 近藤 圭・O <u>吉沢道人</u> 「超分子化学: 新しい分子フラスコの開発を目指して」</p> <p>茨城工業高等専門学校 ミニ講演会 (茨城工業高等専門学校, 勝田) 2013 年 11 月 7 日 O <u>吉沢道人</u> 「超分子化学: 新しい分子フラスコの開発を目指して」</p> <p>東京都立戸山高等学校 出張講義 (東京都立戸山高等学校, SSH) 2013 年 8 月 30 日 O <u>吉沢道人</u> 「超分子化学: 新しい分子フラスコの開発」(依頼講演)</p> <p>特別講義 先端理工学研究特論2 (東京工業高等専門学校) 2013 年 6 月 20 日 O <u>吉沢道人</u> 「ひとりでは組み上がるナノフラスコ」</p>
<p>図書 計 1 件</p>	<p>Coordination Nanocages for Engineering Discrete Aromatic Stacks (Chapter 4) <i>Metal-Molecular Assembly for Functional Materials</i>, Springer, 2013, 29-39. ISBN: 978-4-431-54369-5</p>
<p>産業財産権 出願・取得状況 計 2 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件</p> <p>(出願中) 計 2 件 <u>吉沢道人</u>・<u>神山美穂</u>・<u>鈴木 輝</u>・<u>穂田宗隆</u> フタロシアニン及びポルフィリン等の水溶化剤、水溶化体、及び水溶化方法(特許出願) 特願 2014-021941, 2014 年 2 月 7 日(出願人 東京工業大学)、国内</p> <p><u>吉沢道人</u>・<u>山科雅裕</u>・<u>穂田宗隆</u> 分子カプセル、安定化重合開始剤及び分子カプセルによる重合開始剤の安定化方法(特許出願) 特願 2013-149126, 2013 年 7 月 18 日(出願人 東京工業大学)、国内</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p><u>穂田</u>・<u>吉沢</u>研究室 HP http://www.res.titech.ac.jp/smart/smartj.html</p>
<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<p>東京工業高等専門学校出張講義(東京工業高等専門学校) 2014 年 1 月 30 日(約 30 名) 山科雅裕・O <u>吉沢道人</u> 「超分子化学: 新しい分子フラスコの開発」(依頼講演)</p> <p>千葉県立長生高等学校 出張講義 (千葉県立長生高等学校, SSH) 2013 年 11 月 19 日(約 40 名) O <u>吉沢道人</u> 「超分子化学: 新しい分子フラスコの開発」(依頼講演)</p> <p>小山工業高等専門学校 ミニ講演会 (小山工業高等専門学校, 小山) 2013 年 11 月 12 日(約 30 名) 近藤 圭・O <u>吉沢道人</u> 「超分子化学: 新しい分子フラスコの開発を目指して」</p> <p>茨城工業高等専門学校 ミニ講演会 (茨城工業高等専門学校, 勝田) 2013 年 11 月 7 日(約 30 名) O <u>吉沢道人</u> 「超分子化学: 新しい分子フラスコの開発を目指して」</p> <p>東京都立戸山高等学校 出張講義 (東京都立戸山高等学校, SSH) 2013 年 8 月 30 日(約 40 名)</p>

様式19 別紙1

	<p>○吉沢道人 「超分子化学:新しい分子フラスコの開発」(依頼講演) 特別講義 先端理工学研究特論2 (東京工業高等専門学校) 2013年6月20日(約40名) ○吉沢道人「ひとりでに組み上がるナノフラスコ」</p>
新聞・一般雑誌等掲載 計1件	<p>日刊工業新聞「拓く 研究人 新現象を“超分子”で」(2013年5月8日, 第23面)</p>
その他	<p>山科雅裕 第3回CSJ化学フェスタ(タワーホール船堀) 最優秀ポスター賞受賞 2013年10月21-23日 山科雅裕 第24回基礎有機化学討論会(学習院大学) ポスター賞受賞 2013年9月5-7日</p>

4. その他特記事項

特になし。

