

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288033

研究課題名(和文) -スタッキングを駆動力とした芳香環ナノカプセルの光機能創成

研究課題名(英文) Development of New Polyaromatic Nanocapsules with Photofunctions

## 研究代表者

吉沢 道人 (Yoshizawa, Michito)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：70372399

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、パイ-スタッキングを駆動力とした自己組織化により、水中で、種々の多環芳香族分子に囲まれたナノ空間を有する、蛍光性の「芳香環ナノカプセル」を構築することに成功した。また、その空間が持つ幅広い分子内包能を活用することで、様々な難溶性分子(フルーレンやカーボンナノチューブ、フタロシアニンなど)の内包による水溶化を達成した。さらに、蛍光性分子(DCMやナイルレッドなど)の内包により特異な光物性を開拓すると共に、強発光性の固体材料の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：The development of new fluorescent molecules and molecular assemblies is of importance for the preparation of unique photofunctional materials. In this work, we succeeded in the quantitative formation of new polyaromatic nanocapsules with fluorescent properties in water from V-shaped amphiphilic compounds with various polyaromatic rings. The nanocapsule could encapsulate a wide range of water-insoluble molecules (e.g., fullerenes, carbon nanotubes, and phthalocyanines) in the hydrophobic cavity to give aqueous host-guest nanocomposites in water. In addition, host-guest nanocomposites containing fluorescent dyes (e.g., DCM and Nile red) display unique photofunctional properties in solution and in the solid state.

研究分野：超分子化学

キーワード：ナノカプセル 蛍光性 ナノ空間

## 1. 研究開始当初の背景

近年、有機エレクトロニクスを進歩とともに、複数の芳香環から成る $\pi$ 電子リッチな多環芳香族分子の開発が注目されている。これまでに芸術的とも言える構造を備えた多環芳香族分子が数多く作製され、それら単体および集合体の物性が盛んに研究されてきた。しかしながら、「多環芳香族分子に囲まれた数ナノサイズの空間」を有する三次元構造体の構築は極めて限られており、また、その空間の性質や機能に関する研究はほとんど未開拓である。それに対して、フラーレンやカーボンナノチューブが提供するナノ空間では、通常の溶液や固体中では見られない特異物性の発現が報告されている。

これまでに申請者らは、金属イオンと有機配位子の「配位結合」を利用した自己組織化により、種々の三次元錯体を構築し、それらのナノ空間を活用することで、特異反応の開発や不安定種の安定化、平面状分子の有限集積化に成功した。これらの成果も含め、配位結合を活用した三次元構造体の研究はこれまでに著しい発展を遂げている。しかしながら、それらの構造体の大部分は Pd や Pt, Ru, Rh などの希少な貴金属イオンを必要とする。また、金属イオンの重原子効果により蛍光が消光するため、光機能性材料への応用が制限されていた。そこで本研究では、金属イオンを用いず、高い蛍光性の多環芳香族分子を利用して三次元構造体を構築することが出来れば、革新的な光機能性空間が創製できると考えた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、 $\pi$ -スタッキングを駆動力とした自己組織化により、多環芳香族分子に囲まれたナノ空間を有する「芳香環ナノカプセル」を構築すると共に、その空間が持つ分子内包能を活用した、特異な光物性の開拓と新規な光機能性材料の創出を達成することである。

## 3. 研究の方法

新規な光機能性ナノ空間の設計において、本研究では今から 100 年以上前に発見され、現在も幅広い分野で利用されている球状集合体「ミセル」に着目した。既存のミセルは、親水基と疎水性アルキル鎖から成るひも状両親媒性分子が、水中で疎水効果により形成する。そこで申請者らは、通常両親媒性分子のアルキル鎖を「湾曲型の多環芳香族骨格」に置き換え、その側面に親水基を導入することで、新たな両親媒性分子を設計した。この湾曲型の両親媒性分子は、水中で $\pi$ -スタッキングおよび疎水効果により、芳香環に囲まれたナノ空間を有するカプセル状集合体

が形成することを明らかにした (Yoshizawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 2308)。この知見を基に、本研究ではこの自己組織化による新規な芳香環ナノカプセル群の構築と分子内包能を活用した前例のない光機能を創成に挑戦した。

具体的な研究課題として、まず、種々の官能基および多環状芳香族骨格を導入した新規な湾曲型両親媒性分子の合成による、自己組織化ナノカプセルの (1) 強発光性の誘起と (2) 多色発光を目指した。また、ナノカプセルの (3) 分子内包能を活用した色素分子の光機能制御、(4) 空間拡張による生体関連分子および金属クラスターなどの内包を目指した。

## 4. 研究成果

### 4-1. シェル官能基化による強発光性誘起

申請者らが独自に開発した湾曲型の両親媒性分子のアントラセン環部位に、種々の官能基 (R = -Cl, -Br, -CN, -Ph, -CCPh など) を導入し、それらの自己組織化によりナノカプセル骨格の化学修飾による強発光性を達成した。特に、CN 基を含むナノカプセルが水中で約 2 nm の球状集合体を形成し、既報のナノカプセル (R = -H) より約 5 倍の発光性を示すことを明らかにした。

### 4-2. 種々の芳香環による多色発光カプセル

赤・緑・青色で発光するナノカプセルの作製を目指して、ナフタレン環やフェナントレン環などの芳香環を導入した湾曲型の両親媒性分子を合成した (図 1)。これらの自己組織化により定量的なナノカプセルの合成を達成し、水中での発光特性を調査した。その結果、フェナントレンおよびナフタレン環を導入したナノカプセルは、凝集誘起発光により高い青色発光を達成した。また、水中で種々の蛍光性色素 (クマリンやナイルレッドなど) の内包により、赤色や緑色発光性を有するナノカプセルの作製に成功した。

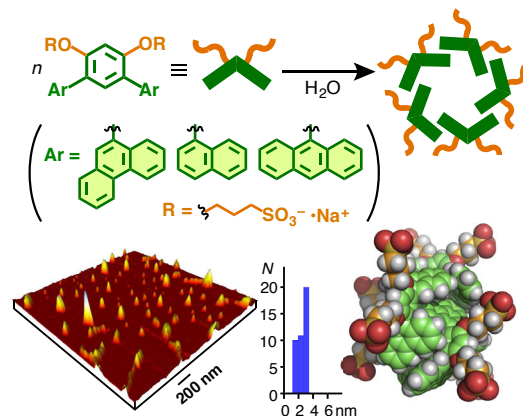


図 1. フェナントレンおよびナフタレン環を導入した新規なナノカプセルの形成とその粒子径 (AFM 測定によるナノカプセルの計算構造)。

### 4-3. 炭素クラスターの水溶化と光安定化

申請者が開発した柔軟な多環芳香族骨格からなる水溶性の芳香環ナノカプセルを利用することで、種々の炭素クラスター（フラーレン、ナノグラフェン、カーボンナノチューブなど）を簡便に水溶化することに成功した。実際に、芳香環ナノカプセルの成分と水に不溶なフラーレン C<sub>60</sub> を固体状態で数分間、グライディングした後、水を加えるだけで、フラーレンを内包したナノカプセルを定量的に得た（図 2）。同様の手法で、水に不溶なナノグラフェンやカーボンナノチューブも効率的に水溶化できた。さらに、通常、光に不安定な炭素クラスター（テトラセンやフラーレンダイマー）が芳香環ナノカプセルに内包されることで、顕著に光安定化されることも明らかになった。

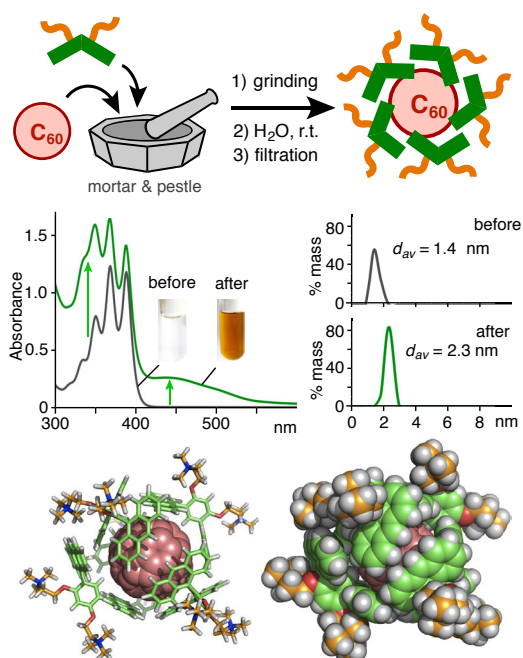


図 2. グライディングによるフラーレンを内包したナノカプセルの定量的合成とその水溶液の分光学的データおよび内包体の計算構造。

### 4-4. 生体分子の内包と蛍光センシング

蛍光性を有する柔軟な芳香環ナノカプセルを利用して、非蛍光性の生体分子 モノテルペン類の内包と蛍光によるセンシングを達成した。ここでは、4 つのアントラセン環を連結したテープ状の両親媒性分子の 2 分子集合体からなる芳香環ナノカプセルを利用した。このナノカプセルの水溶液に種々のモノテルペンを添加することで、内包によりカプセルの蛍光色（色度図）および蛍光強度（蛍光量子収率）の変化が観測された。その数値を 3 次元図にプロットすることで、新たな蛍光センシングシステムを開発した（図 3）。

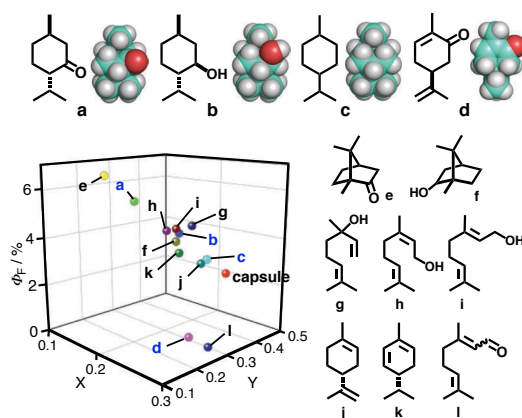


図 3. 芳香環ナノカプセルを利用したモノテルペン類の内包による蛍光色/強度の 3D マッピング。

### 4-5. 強発光性の多環芳香族分子固体

芳香環ナノカプセルの構成分子を利用し、その親水基を疎水性のアルキル基に置き換えた新規な湾曲型多環芳香族分子を合成した。この分子は溶液中で中程度（40%）の蛍光性を示した。一方、固体状態では、head-to-head と head-to-tail 型に配列した 2 種類の固体を生成し、前者では 70%以上、後者は 40%程度の量子収率で蛍光を示した（図 4）。また、この 2 つの固体は外部刺激により相互変換できた。さらに、他の蛍光性色素分子をドーピングすることで、分子間の効率的なエネルギー移動を介した多彩な蛍光色を示す多環芳香族分子固体の作製に成功した。従来の多環芳香族分子は固体中で蛍光性を低下させるが、アルキル基の導入した湾曲型多環芳香族分子はその分子配列と蛍光性を制御できた。

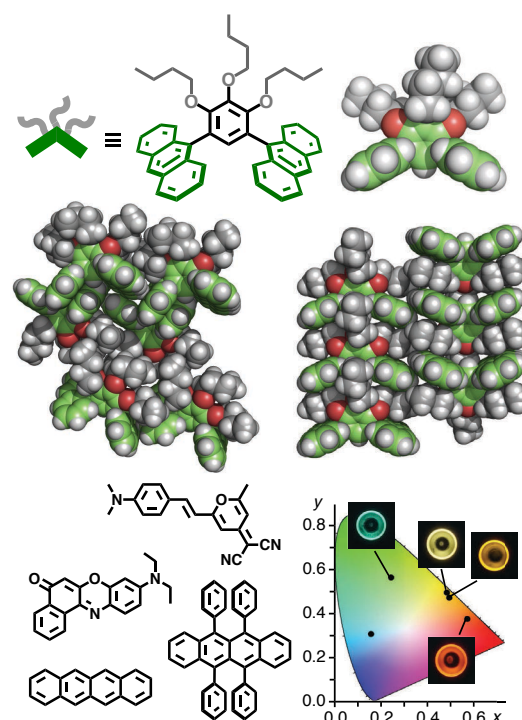


図 4. アルキル基の導入した V 型多環芳香族分子の特異な固体蛍光性能とその蛍光色素ドーピング。

#### 4-6. 水中での高効率な酸化触媒反応

本研究で開発した水溶性の芳香環ナノカプセルの内部空間に金属錯体触媒を内包させることで、水中で高効率な触媒反応を達成した。実際に、芳香環ナノカプセルの成分と酸化触媒であるポルフィリンマンガン錯体を固体状態で数分間、磨り潰した後、水を加えるだけで、1分子のポルフィリンマンガン錯体を内包したナノカプセルの水溶液を得た。この溶液に、スチレン誘導体と酸化剤を加え室温で攪拌することで、対応するエポキシドを高効率および高触媒回転数で得た。その反応機構を分光学的解析により明らかにした。水中、室温で機能する新規な超分子触媒を開発した。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 27 件)

- 1) K. Yazaki, S. Noda, Y. Tanaka, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa\*, “An  $M_2L_4$  Molecular Capsule with a Redox Switchable Polyradical Shell” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 15031-15034 (査読: 有)
- 2) S. Sekiguchi, K. Kondo, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa\*, “Engineering Stacks of V-Shaped Polyaromatic Compounds with Alkyl Chains for Enhanced Emission in the Solid State” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 6906-6910 (査読: 有)
- 3) T. Omagari, A. Suzuki, M. Akita, M. Yoshizawa\*, “Efficient Catalytic Epoxidation in Water by Axial N-Ligand-Free Mn-Porphyrins within a Micellar Capsule” *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 499-502 (査読: 有)
- 4) K. Kondo, M. Akita, M. Yoshizawa\*, “Solubility Switching of Metallo-Phthalocyanines and Their Larger Derivatives upon Encapsulation” *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 1937-1940 (査読: 有)
- 5) M. Yamashina, M. Sartin, Y. Sei, M. Akita, S. Takeuchi, T. Tahara, M. Yoshizawa\*, “Preparation of Highly Fluorescent Host-Guest Complexes with Tunable Color upon Encapsulation” *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 9266-9269 (査読: 有)
- 6) Y. Okazawa, K. Kondo, M. Akita, M. Yoshizawa\*, “Well-defined Aqueous Nanoassemblies from Amphiphilic meta-Terphenyls and Their Guest Incorporation” *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 5059-5062 (査読: 有)
- 7) Y. Okazawa, K. Kondo, M. Akita, M. Yoshizawa\*, “Polyaromatic Nanocapsules

Displaying Aggregation-Induced Enhanced Emissions in Water”

*J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 98-101 (査読: 有)

8) K. Hagiwara, M. Akita, M. Yoshizawa\*, “An Aqueous Molecular Tube with Polyaromatic Frameworks Capable of Binding Fluorescent Dyes”

*Chem. Sci.*, **2015**, 6, 259-263 (査読: 有)

9) M. Yamashina, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa\*, “Safe Storage of Radical Initiators within a Polyaromatic Nanocapsule”

*Nature Commun.*, **2014**, 5, 4662 (査読: 有)

10) N. Kishi, M. Akita, M. Yoshizawa\*, “Selective Host-Guest Interactions of a Transformable Coordination Capsule/Tube with Fullerenes”

*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 3604-3607 (査読: 有)

11) K. Yazaki, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa\*, “A Polyaromatic Molecular Tube That Binds Long Hydrocarbons with High Selectivity”

*Nature Commun.*, **2014**, 5, 5179 (査読: 有)

12) M. Yoshizawa\*, J. K. Klosterman “Molecular Architectures of Multi-Anthracene Assemblies”

*Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 1885-1898 (査読: 有)

その他 15 件

[学会発表] (計 78 件)

1) 第 6 回 CSJ 化学フェスタ (タワーホール船堀) 2016 年 11 月 14-16 日

○松野 匠・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環状硫黄の内包と安定化」(ポスター) 優秀ポスター賞

○甲斐友邦・岸本真依・吉沢道人・穂田宗隆 「アントラセン環などの殻を持つ芳香環ミセルによるランタニド錯体の内包と光物性」(ポスター) 優秀ポスター賞

2) 第 65 回高分子討論会 (神奈川大学 横浜キャンパス) 2016 年 9 月 14~16 日

○城野圭佑・鈴木 輝・吉沢道人・穂田宗隆・アルブレヒト 建・山元公寿 「アントラセン環を有する親水性分子ピンセットによる分岐化合物の水溶化」(ポスター) 優秀ポスター賞

3) International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (The K-Hotel Seoul, Korea) 2016 年 7 月 10~14 日

○M. Yamashina, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa 「An Anthracene-Shelled Coordination Capsule: Preparation of Fluorescent Host-Guest Complexes with Tunable Color」(poster) ポスター賞 & Inorganic Chemistry Frontiers 賞

○K. Yazaki, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa  
「Preparation and Host Properties of Capsular and Tubular Nanostructures with Polycationic Shells」(poster) ポスター賞  
4) Fluorescent Biomolecules and their Building Blocks - Design and Applications (FB3) (Tianjin University, China) 2016年7月7~11日

○M. Yamashina, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa 「Pairwise Encapsulation of Fluorescent Dyes within an Anthracene-Shelled Coordination Capsule」(poster) ポスター賞

5) 第14回ホスト・ゲスト化学シンポジウム (高知城ホール) 2016年6月4~5日

○城野圭佑・鈴木 輝・山科雅裕・吉沢道人・穂田宗隆「アントラセン環を有する親水性分子ピンセットの合理構築と分子捕捉」(ポスター) ポスター賞

6) Royal Society of Chemistry, Inorganic Chemistry Symposium (東京工業大学 大岡山キャンパス) 2016年10月28日

○M. Yoshizawa 「Polyaromatic-Shelled Coordination Capsules Displaying Unique Host-Guest Interactions」(招待講演)

7) 第5回CSJ化学フェスタ (タワーホール船堀) 2015年10月13-15日

○関口翔也・近藤 圭・清 悦久・吉沢道人・穂田宗隆「アルキル鎖により制御されたV型アントラセン2量体の固体蛍光特性」(ポスター) ポスター賞受賞

8) 第13回ホスト・ゲスト化学シンポジウム (東北大学 川内北キャンパス) 2015年6月6~7日

○関口 翔也・近藤 圭・清 悦久・吉沢道人・穂田宗隆「アルキル鎖長に依存したV型アントラセン2量体の固体蛍光性能」(ポスター) ポスター賞受賞

9) 近畿大学 分子工学研究所 講演会 (近畿大学 福岡キャンパス) 2016年3月8日

○吉沢道人「アントラセン分子集合体: やわらかい空間とかたい空間の機能」(招待講演)

10) 10th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC-2015) (Strasbourg, France) 2015年6月28日~7月2日

○M. Yoshizawa 「Construction of Supramolecular Nanospaces Encircled by Multi-Anthracene Panels」(招待講演)

11) 第4回CSJ化学フェスタ (タワーホール船堀) 2014年10月14日~16日

○矢崎晃平・清 悦久・吉沢道人・穂田宗隆「アントラセン環を有する分子チューブによる長鎖炭化水素の認識」(ポスター) ポスター賞受賞

○鈴木 輝・吉沢道人・穂田宗隆「アントラセン環を含む両親媒性分子カプセルを用いた蛍光分子認識」(ポスター) ポスター賞受賞

12) 41st International Conference on

Coordination Chemistry (ICCC41) (Singapore) 2014年7月21~25日

○M. Yoshizawa 「Supramolecular Capsules with Multiple Anthracene Panels」(招待講演)

13) International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC-2015) (Strasbourg, France) 2015年6月28日~7月2日

○M. Yoshizawa 「Construction of Supramolecular Nanospaces Encircled by Multi-Anthracene Panels」(招待講演)

その他62件

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計4件)

1) 名称: pH応答性分子カプセル、疎水性化合物の可溶化剤、及び疎水性化合物の可溶化方法

発明者: 吉沢道人・岸本真依・近藤 圭・穂田宗隆

権利者: 東京工業大学

番号: 特願2016-033452

出願年月日: 2016年2月24日

国内外の別: 国内

2) 名称: 分散液及びその製造方法並びに膜及びその製造方法

発明者: 新井隆之・吉沢道人・近藤 圭

権利者: JSR・東京工業大学

番号: 特願2015-0158

出願年月日: 2015年11月25日

国内外の別: 国内

3) 名称: 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

発明者: 吉沢道人・神山美穂・鈴木 輝・穂田宗隆

権利者: 東京工業大学

番号: 特願2014-021941

出願年月日: 2014年2月7日

国内外の別: 国内

その他1件

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ:

<http://www.res.titech.ac.jp/~smart/smartj.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉沢 道人 (YOSHIKAWA MICHITO)

東京工業大学・科学技術創成研究院・化学生命科学研究所・准教授

研究者番号: 70372399

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし