

凝集誘起発光を利用したフルカラー発光ナノ粒子の開発

Development of Full-color Luminescent Nanoparticles Based on Aggregation-Induced Emission

研究代表者 山形大学大学院有機材料システム研究科 助教 中林 千浩

Kazuhiro Nakabayashi

Novel organic luminescent materials, which showed high luminescence under both solution and solid states, were developed. A typical organic luminescent material shows high luminescence under the non-aggregated state (i.e., solution state) whereas the quenching of luminescence can occur under the aggregated state (i.e., solid state). Such luminescent behavior dependent on the molecular state is a fatal drawback of an organic luminescent material. Herein, we focused on a usage of aggregation-induced emission (AIE) structure to develop novel luminescent materials. AIE structure shows luminescence due to the aggregation, which is an opposite luminescent behavior to a typical organic luminescent material. Novel luminescent nanoparticles which could show high luminescence under both solution and solid states were successfully developed by immobilizing AIE structure inside nanoparticles. Furthermore, the tuning of luminescent color was achieved by immobilizing various AIE structure.

要旨

本研究では、溶液状態や固体状態といった分子の存在状態に依らず常に高発光できる有機発光性材料の開発に取り組んだ。従来の有機発光性材料は、分子が良く分散した溶液状態(非凝集状態)では高発光性を示す。しかし、分子が凝集した固体状態(凝集状態)では消光してしまう事が発光性材料としての致命的な欠点であった。本研究では、凝集誘起発光性(Aggregation-Induced Emission: AIE)構造(従来の発光性分子とは異なり、凝集によって発光性を示す特異的な分子構造)を効果的に利用することで、既存材料の欠点の抜本的解決を目指した。AIE構造をナノ粒子内部に集積固定化し、AIE構造の凝集状態を常に維持することで、溶液状態と固体状態の両方で高発光するナノ粒子群の開発に成功した。さらに、固定化するAIE構造によって、ナノ粒子の発光色の制御を達成した。

1. 緒言

有機発光性材料は、レアメタルフリーな資源メリットや分子設計の自由度を活かして、太陽電池用光波長変換材料、有機EL発光素子、蛍光バイオイメージングなど様々な応用が期待されている。有機発光性材料は、エレクトロニクス用途では主に薄膜として、医療分野では主に希薄溶液として利用される。発光性材料に第一に求められる特性は、「常に高発光

すること」である。しかし、従来の発光性材料は非凝集状態(希薄溶液状態)では高発光を示すが、凝集状態(薄膜状態)では濃度消光によって発光性が著しく低下することが多い。分子状態に支配された発光挙動は致命的な欠点である。さらに、この欠点は発光性材料の多用途化と高性能化を大きく妨げている。換言すれば、常に高発光できる有機発光性材料を創出することができれば、有機発光性材料開発に大きなブレークスルーをもたらし、かつ応用研究を劇的に加速することができる。

近年、新しい有機発光性分子として凝集誘起発光性(Aggregation-Induced Emission: AIE)分子が注目されている^{[1], [2]}。AIE分子は、従来の有機発光性分子と正反対の発光挙動を示す。つまり、AIE分子は凝集状態で発光性を示すが、非凝集状態では発光性を示

従来の有機発光性分子
ペリレン



水(黄溶媒)を加えていくと、
凝集し消光する



凝集誘起発光性分子
ヘキサフェニルシロール(HPS)



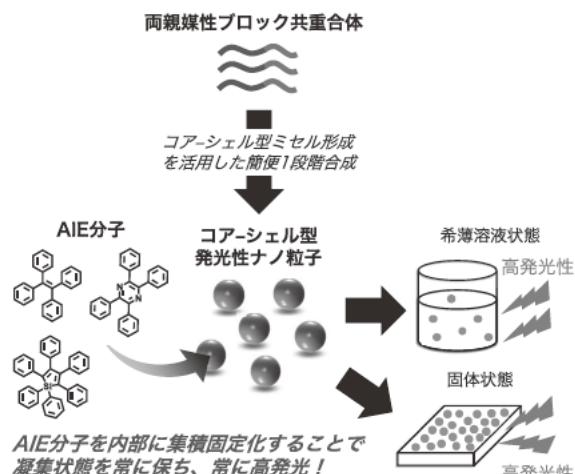
水(黄溶媒)を加えていくと、
凝集し発光する



図1. 従来の有機発光性分子(ペリレン)と凝集誘起発光性分子(HPS)の発光挙動の違い。

さない(図1)。AIE分子の発光性は非常に興味深いが、発光挙動が分子状態に支配されている点では既存材料と同じである。

筆者は、AIE分子をそのまま用いるのではなく、材料中に固定化する事を考えた。AIE構造を化学結合で強固に材料中に固定化し、AIE構造の凝集状態を常に維持することができれば、分子状態に依らず常に高発光できる材料を創出できると考えた。本報告では、両親媒性ブロック共重合体の自己組織化を活用した1段階反応によって、AIE構造を内部に集積固定化したナノ粒子を簡便に合成する手法の開発、および得られたナノ粒子の特性解析について報告する(図2)。



2. 発光性ナノ粒子の合成と特性評価

2.1 両親媒性ブロック共重合体の合成

本研究の出発材料である両親媒性ブロック共重合体poly(PEGMA)-*b*-poly(DB3VT)をRAFT重合により合成した(図3)。親水性マクロ連鎖移動剤poly(PEGMA)に対して疎水性モノマーDB3VTのRAFT重合を実施し、poly(PEGMA)-*b*-poly(DB3VT)を得た。水溶性マクロ連鎖移動剤poly(PEGMA)とDB3VTの仕込み比を調節することで、任意の数平均分子量(15000-30000)とm/n組成比(m/n = 90/10-20/80)を持ち、かつ分子量分布の狭いpoly(PEGMA)-*b*-poly(DB3VT)を得た。筆者は、先行研究で数平均分子量15000-18000かつm/n = 90/10-80/20のpoly(PEGMA)-*b*-poly(DB3VT)が自己組織化に適している事を報告している^[3]。先行研究の知見を踏まえて、上記の分子量およびm/n組成を持つpoly(PEGMA)-*b*-poly(DB3VT)を用いて、ナノ粒子の1

段階合成を実施した。

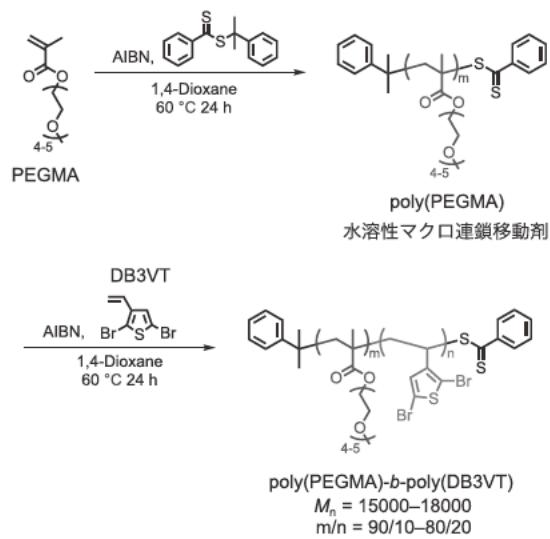


図3. poly(PEGMA)-*b*-poly(DB3VT)の合成

2.2 発光性ナノ粒子のone-pot合成

poly(PEGMA)-*b*-poly(DB3VT)、AIE構造であるテトラフェニルエチレン(TPE)のジボロン酸誘導体(TPE-Bpin₂)を用い、発光性ナノ粒子の1段階合成を検討した(図4)。THF/H₂O = 3/7条件下で、poly(PEGMA)-*b*-poly(DB3VT)がpoly(PEGMA)シェル/poly(DB3VT)コア構造のコア-シェル型ミセルを形成することを先行研究で報告している^[3]。本条件下で鈴木カップリングを実施すると、コア-シェル型ミセル内部でpoly(DB3VT)とTPE-Bpin₂が反応し、AIE架橋構造がミセル内部に形成される。このようにして、

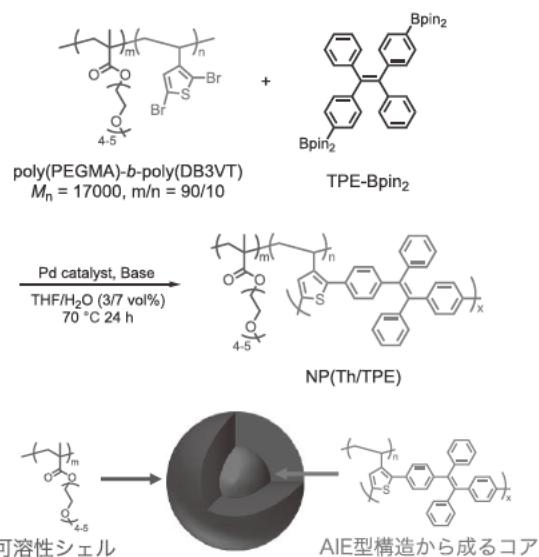


図4. 発光性ナノ粒子NP(Th/TPE)のone-pot合成

ナノ粒子内部にAIE架橋構造が集積固定化されたコア架橋型コア-シェル型ナノ粒子を得る。パラジウム触媒や塩基の最適化によって、68–164 nmの均一な粒径を持つナノ粒子NP(Th/TPE)の合成に成功した。

NP(Th/TPE)は、THF、クロロホルム、メタノールなど様々な有機溶媒に優れた溶解性を示した。この高溶解性はpoly(PEGMA)シェルによると考えられる。また、この結果は自己組織化によるコア-シェル型ミセル形成から鈴木カップリング反応までが期待通りに進行した事を支持する結果とも言える。

NP(Th/TPE)クロロホルム溶液から作製した薄膜の原子間力顕微鏡(AFM)観察からは、NP(Th/TPE)は均一な球状構造を持ち、かつナノ粒子同士が凝集することなく分散性にも富む様子を直接観察した(図5)。



図5. NP(Th/TPE)薄膜のAFMトポグラフィー像($3 \times 3 \mu\text{m}$)。

次に、poly(PEGMA)-*b*-poly(DB3VT)、TPE-Bpin₂、4,7-ジプロモ-2,1,3-ベンゾチアジアゾールとの三元系での鈴木カップリング反応により、ナノ粒子NP(Th/TPE/BTz)の合成を検討した(図6)。NP(Th/TPE)

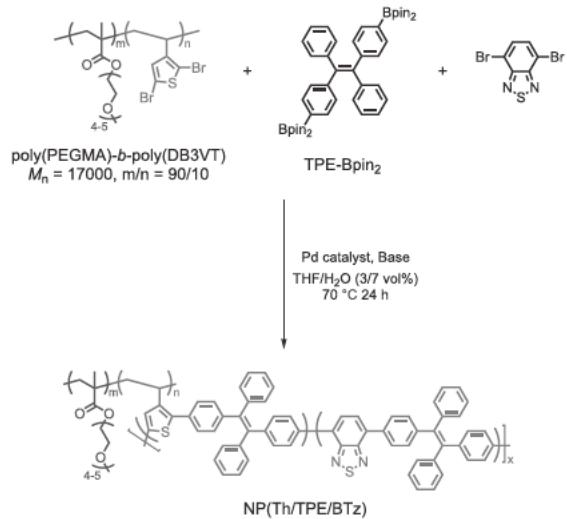


図6. 発光性ナノ粒子NP(Th/TPE/BTz)のone-pot合成。

合成の最適条件を基に鈴木カップリング反応を実施することで、NP(Th/TPE/BTz)の合成に成功した。

以上、両親媒性ブロック共重合体poly(PEGMA)-*b*-poly(DB3VT)の自己組織化を活用した鈴木カップリング反応によって、カップリングモノマー(TPE-Bpin₂や4,7-ジプロモ-2,1,3-ベンゾチアジアゾール)の選択のみによって、様々なAIE構造を内部に集積固定化したナノ粒子群を簡便に合成できることを見出した。

2.3 NP(Th/TPE)の光学特性解析

7種類の有機溶媒中でのNP(Th/TPE)の紫外/可視光(UV-vis)吸収スペクトル測定を行った(図7上)。poly(PEGMA)-*b*-poly(DB3VT)のUV-vis吸収スペクトルと比較すると、NP(Th/TPE)は350 nm付近に最大吸収を持つ吸収を新たに示した。この吸収は、ナノ粒子内部に構築されたTh/TPE構造の吸収である。蛍光スペクトル測定では、全ての有機溶媒中でTh/TPE構造による蛍光(最大蛍光波長: 510 nm付近)を観察した(図7下)。

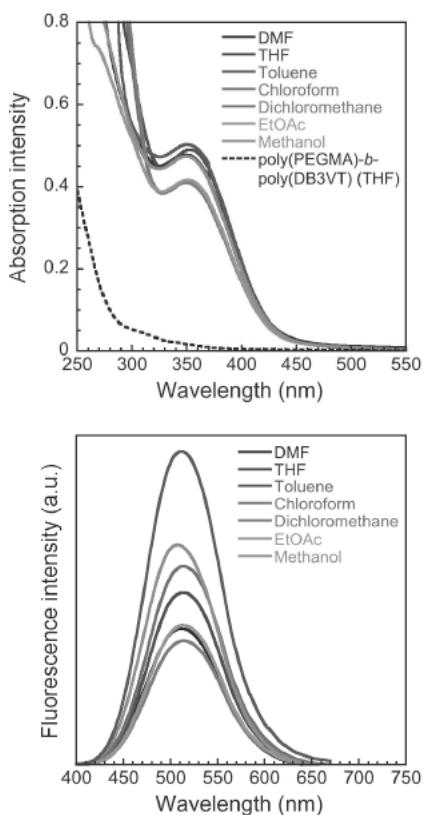
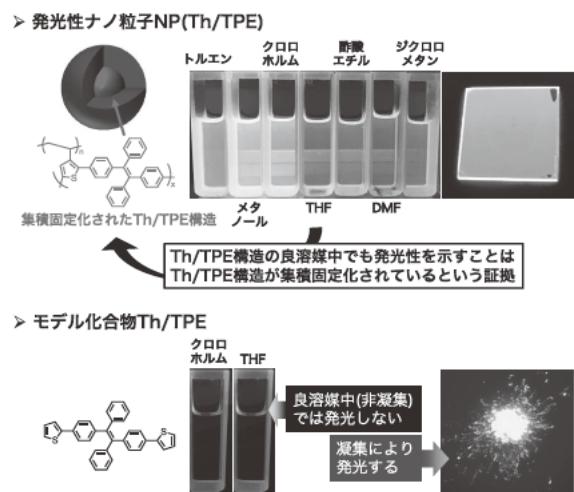


図7. NP(Th/TPE)のUV-visスペクトル(上)と蛍光スペクトル(下)、励起波長: 352 nm。

ここで、得られたNP(Th/TPE)の光学特性を、モデル化合物Th/TPEの光学特性との比較によって考察する。図8より、モデル化合物Th/TPEは凝集した粉末状態では発光性を示すが、THFやクロロホルムなどの良溶媒中では非凝集状態であるために発光性を示さない。これは、AIE構造として自然な振る舞いである。一方、NP(Th/TPE)は、Th/TPE構造の良溶媒であるTHFやクロロホルム中でも発光性を示している。この結果は、NP(Th/TPE)内のTh/TPE構造が良溶媒中でも凝集状態が維持していることに因る。つまり、本研究の狙い通りに、AIE構造がナノ粒子内部に集積固定化されたことを実証している。



2.4 NP(Th/TPE/BTz)の光学特性解析

NP(Th/TPE/BTz)の光学特性解析を、UV-vis吸収および蛍光スペクトル測定により行った(図9)。NP(Th/TPE/BTz)のUV-visスペクトルは、全ての有機

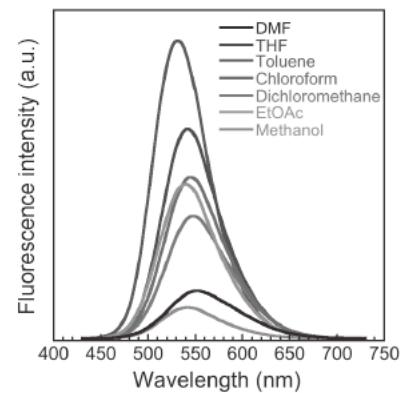
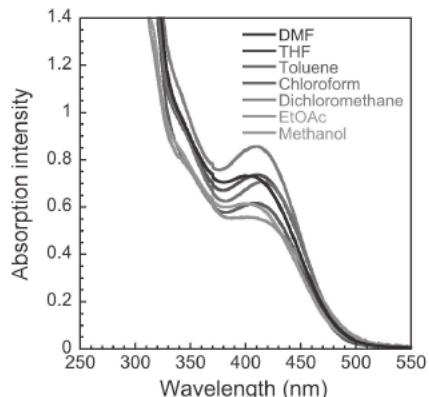


図9. NP(Th/TPE/BTz)のUV-visスペクトル(上)と蛍光スペクトル(下、励起波長は同溶媒中の最大吸収波長を使用)。

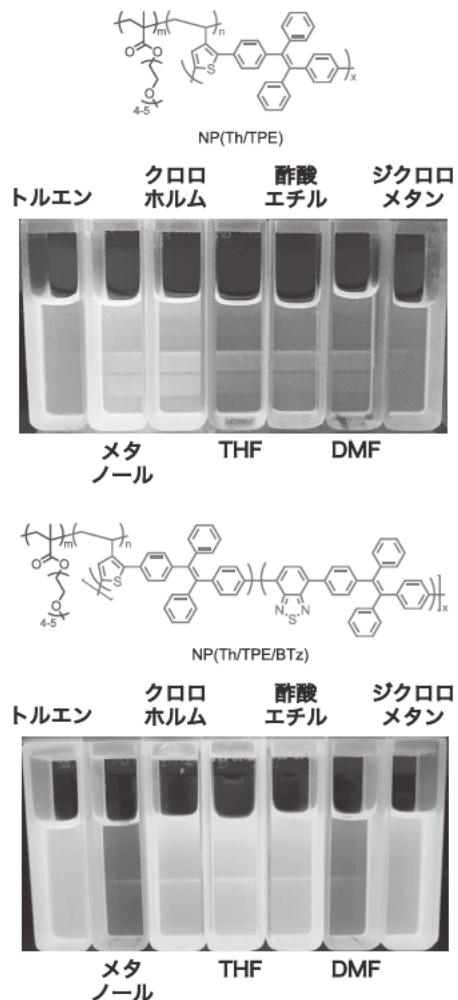


図10. NP(Th/TPE)およびNP(Th/TPE/BTz)溶液の発光の様子(照射UV: $\lambda = 365$ nm)。

溶媒中で420 nm付近に最大吸収を持つ吸収を示した(図9上)。NP(Th/TPE/BTz)の蛍光スペクトルからは、

全ての有機溶媒中で550 nm付近に最大蛍光を持つ蛍光性を観察した(図9下)。AIE構造へのベンゾチアジアゾール構造の導入によって、NP(Th/TPE/BTz)のUV-vis吸収および蛍光スペクトルは、NP(Th/TPE)と比較してそれぞれ70 nmおよび40 nm程度レッドシフトした。このように、AIE構造の調節することで、分子状態に依らない蛍光性を維持したまま、光学特性のチューニングが可能であることを見出した(図10)。

3. 結言

有機発光性材料は、レアメタルフリーな資源メリットや分子設計の自由度を活かして、太陽電池用光波長変換材料、有機EL発光素子、蛍光バイオイメージングなど様々な応用が期待されている。しかし、既存の有機発光性材料の発光性は、分子状態に支配されている。このような有機発光性材料の発光挙動は、有機発光性材料の多用途化と高性能化が妨げる要因となっている。したがって、分子状態に依存せずに常に高発光できる有機発光性材料の創出が急務の課題である。

本研究では、上記の欠点の抜本的解決策として、凝集誘起発光(AIE)性構造の集積固定化に基づく新機軸からの発光性材料創出を取り組んだ。両親媒性ブロック共重合体の自己組織化を利用したナノ粒子の1段階合成によって、様々なAIE架橋構造を内部に集積固定化したナノ粒子の合成に成功した。得られたナノ粒子は、AIE構造の集積固定化によって、我々が期待した通りに分子状態(溶液状態や固体状態)を問わずに常に高発光を示した。さらに、集積固定化するAIE構造によって、分子状態に依らない蛍光性を維持したまま、発光色のチューニングが可能であることを見出した。

以上、AIE構造の集積固定化というこれまでに無いアプローチによって、新奇な発光性ナノ粒子群の開発に成功した。本成果は、新機軸からの有機発光性材料開発として当該の学術および産業分野への大きなインパクトが期待できる。本成果を足掛かりとして、発光色のみならず粒径や溶解性といったアプリケーション化に必須な複数のパラメーターを同時に制御した発光性ナノ粒子の簡便創製法の開発へと繋げていきたい。

謝辞

本研究は、公益差団法人マツダ財団の御援助のもとに行われたものであり、関係各位に心より御礼申し上げます。

発表論文

- [1] Kazuhiro Nakabayashi, Yu Watanabe, Mizuki Takata, Hideharu Mori “SYNTHESIS OF FUNCTIONAL CORE-SHELL NANOPARTICLES BAED ON RAFT POLYMERIZATION” The 12th Advanced Polymer via Macromolecular Engineering (APME2017), Ghent, 2017年5月.
- [2] 高田みづき, 中林千浩, 森秀晴 “凝集誘起発光性構造を固定化した発光性ナノ粒子の合成と特性評価” 第66回高分子学会年次大会, 幕張, 2017年5月.
- [3] 高田みづき, 中林千浩, 森秀晴 “凝集誘起発光性架橋構造を有する発光性ナノ粒子の合成と特性評価” 第45回東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール, 仙台, 2017年7月.
- [4] 中林千浩, 渡邊優, 高田みづき, 森秀晴 “両親媒性ブロック共重合体の自己組織化を活用した機能性ナノ粒子のボトムアップ型創製” 第66回高分子討論会, 松山, 2017年9月.
- [5] Mizuki Takata, Kazuhiro Nakabayashi, Hideharu Mori “Development of Luminescent Nanoparticles with Aggregation-Induced Emission Structure” International Conference on Smart Systems Engineering 2017 (Smasys2017), Yonezawa, 2017年10月.
- [6] Kazuhiro Nakabayashi, Yu Watanabe, Mizuki Takata, Hideharu Mori “Development of functional nanoparticles based on RAFT polymerization” International Congress on Pure & Applied Chemistry 2017 (ICPAC2017), Siem Reap, 2018年3月.
- [7] Kazuhiro Nakabayashi, Yu Watanabe, Mizuki Takata, Hideharu Mori “Development of functional nanoparticles with π-conjugated systems” World Polymer Congress macro2018, Cairns, 2018年7月 (決定済).

参考文献

- (1) J. Mei, N. L. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718–11940.
- (2) H. Wang, E. Zhao, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang. *Materials Today* **2015**, *18*, 365–377.
- (3) K. Nakabayashi, H. Oya, H. Mori. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3197–3204.