

所属 : 山形大学大学院有機材料システム研究科
 氏名 : 中林千浩
 研究課題 : 架橋高分子構造に基づく高輝度フルカラー発光性ナノ粒子の開発

【本研究の着想に至った経緯】

申請者は、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one-pot合成を報告している [Nakabayashi, K.; Oya, H.; Mori, H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3197-3204]。本手法では、両親媒性ブロック共重合体の自己組織化によるコア-シェル型ミセル形成、およびミセル内部での機能性モノマーとの鈴木カップリング反応を選択溶媒中で同時に行うことで、様々な機能性架橋コアを持つコア-シェル型ナノ粒子群をone-potで得ることに成功している。

この先行研究を活かし、AIE分子を機能性モノマーに用いることでAIE架橋構造をコア持つコア-シェル型ナノ粒子を開発できるという着想に至った(図1)。

AIE架橋構造によって、AIE構造が常に凝集したい状態を創り出すことで、本研究の狙いである分子状態に依存しない高発光性も実現できると考えた。

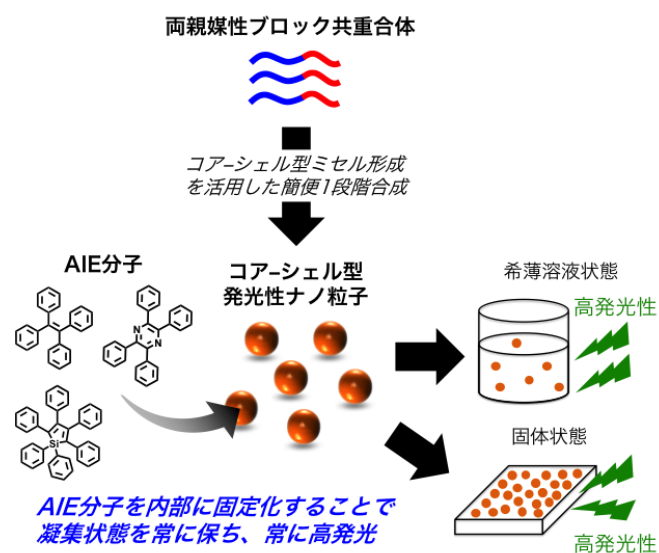


図 1. 本研究の構想.

【研究内容】

1. 発光性ナノ粒子のone-pot合成

両親媒性ブロック共重合体 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2)。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。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、ナノ粒子内部にAIE架橋構造が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等の最適化によ

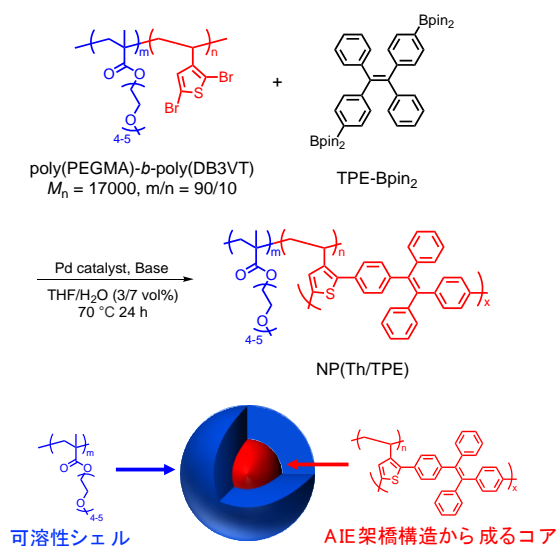


図 2. 発光性ナノ粒子 NP(Th/TPE) の one-pot 合成.

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である。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。

次に、poly(PEGMA)-*b*-poly(DB3VT)、TPE-Bpin₂、4,7-ジブromo-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。NP(Th/TPE)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、粒径均一なNP(Th/TPE/BTz)の合成に成功した(図3)。

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-ジブromo-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。

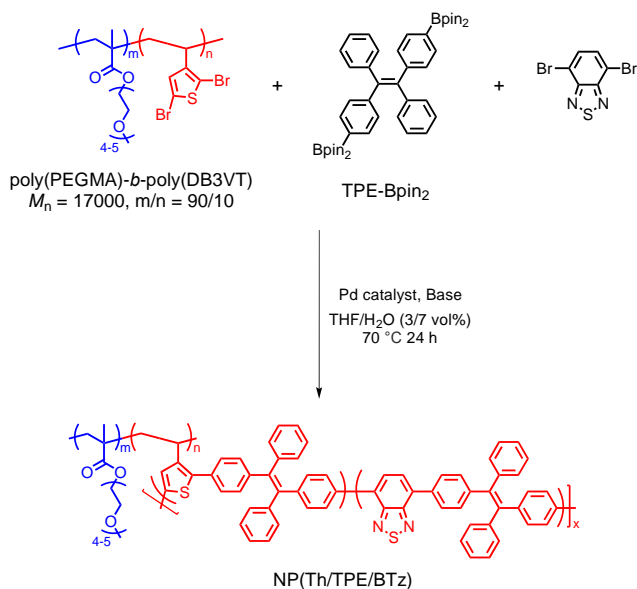


図3. 発光性ナノ粒子 NP(Th/TPE) の one-pot 合成。

2. 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4)。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、ナノ粒子内部に形成された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

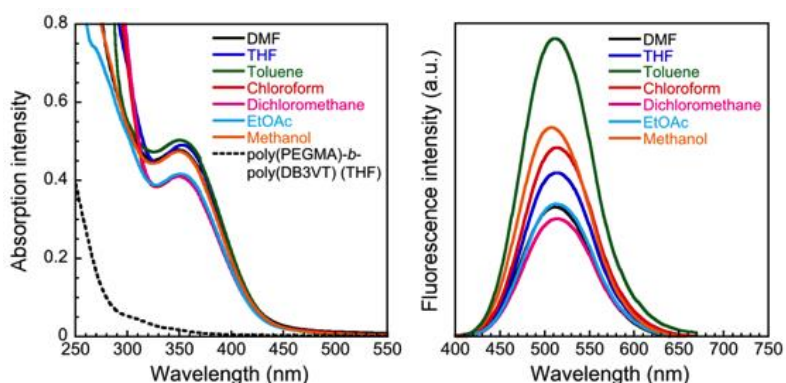


図4. NP(Th/TPE)のUV-vis吸収および蛍光スペクトル(励起波長: 353 nm)。

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。クロロホルムやTHFは、Th/TPE構造の良溶媒である。コアにTh/TPE架橋構造が形成されていなければ、良溶媒であるクロロホルムやTHF中でTh/TPE構造は非凝集状態となり、発光性を示さない。したがって、NP(Th/TPE)がクロロホルムやTHF中でも発光性を示した現象は、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、申請者の狙い通りにAIE構造がナノ粒子内部に固定化されたことを実証している。

3. 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5)。NP(Th/TPE/BTz)のUV-visスペクトルは、全ての有機溶媒中で420 nm付近に最大吸収を持つ吸収を示した。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。AIE架橋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6)。

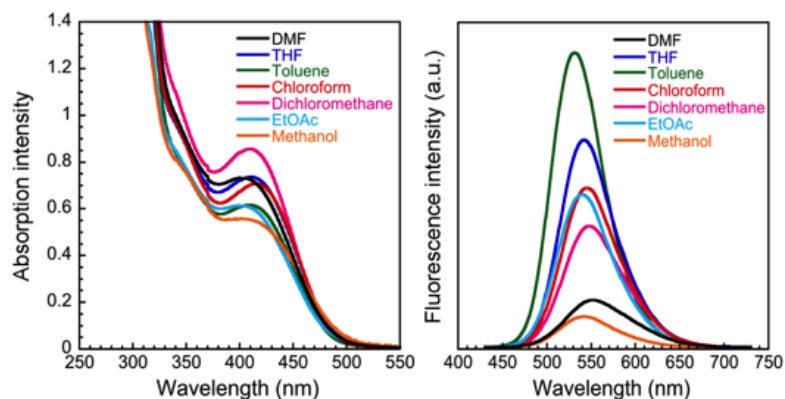


図5. NP(Th/TPE/BTz)のUV-vis吸収および蛍光スペクトル(励起波長: 410 nm).

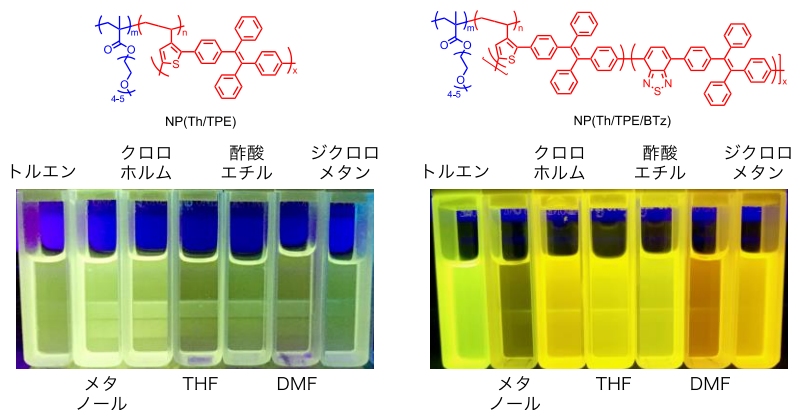


図6. NP(Th/TPE)およびNP(Th/TPE/BTz)溶液の発光(365 nm波長光照射下).