高輝度フルカラー発光性ナノ粒子群の簡便 one-pot 創製法の開発

Development of Facile One-pot Synthesis of Full-color Luminescence Nanoparticles

H28助自56

代表研究者　中　林　千　浩　山形大学　大学院有機材料システム研究科　助教
Kazuhiro Nakabayashi　*Assistant Professor, Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University*

Luminescence materials have been paid numerous attentions because they are key materials for organic electronics, sensors, biomedical applications, and so on. In typical luminescence materials, aggregation-induced quenching is a critical problem in solid state although they show the strong emission in solution state. Thus, it is essential to develop novel luminescence materials that can realize the strong emission even in solid state.

In this work, the facile one-pot synthesis of luminescence core-shell nanoparticles utilizing aggregation-induced emmision (AIE) characteristics was developed. The core-shell micellizaiton of amphiphilic block copolymers with bromine reaction sites and the Suzuki coupling reaction between bromine reaction sites and tetraphenylethylene (TPE)-based AIE diboronic acid compound was carried out simultaneously to yield luminescence core-shell nanoparticles with cross-linked TPE-based core structure, NP(Th-TPE). As a result of optimization of the Suzuki coupling reaction conditions, NP(Th-TPE) with uniform particle size (60–170 nm) was successfully synthesized. In UV-vis absorption spectra of NP(Th-TPE) solutions, the absorption corresponding to the TPE-based core structrue was observed at ca. 350 nm. In the fluorescence spectra, NP(Th-TPE) showed the strong emission at ca. 520 nm in various solvents, such as THF, chloroform, toluene, methanol, and so on. In general, TPE-based structrue does not show the emisison in THF and chloroform because these solvents are good solvents for TPE-based structrue. Therefore, the aggregation does not occur under these conditions. On the other hand, the obsrerved emission behaviors of NP(Th-TPE) in solutions demonstrated the formation of cross-linked TPE-based core structure in NP(Th-TPE). Furthermore, the strong emission was observed in the spin-coated NP(Th-TPE) thin film.

研究目的

発光性材料は、ディスプレイやLED照明などの我々の生活に密着した用途から、有機ELや蛍光イメージングによる医療診断などの次世代産業に至る幅広いアプリケーション応用が期待されている。これらの用途の高性能化や省エネルギー化を実現するためには、発光性材料が高輝度に発光することが必須である。しかし、従来の発光性材料は溶液状態では高発光を示すが、固体状態では濃度消光により発光性を失う。大部分の応用先で発光性材料が固体状態で利用されることを考えると、固体状態でも高輝度に発光する材料開発は急務の課題である。また、固体状態での高輝度発光を実現した上で、高溶解性／高分散性やナノ構造制御性な

どの付与も不可欠である。高溶解性／高分散性は簡便かつ低コストな溶液プロセスでのアプリケーション応用を可能にする。さらに、次世代有機エレクトロニクスや次世代医療の高度化には、材料そのものの特性を利用するだけでなく、材料のナノ構造制御に基づく創発的特性の利用も不可欠である。これらの要求特性を踏まえて、新機軸からの材料創製が必要である。

以上の背景のもと、「コアに凝集誘起発光性（aggregation-induced emission:AIE）架橋構造を持つコア–シェル型発光性ナノ粒子」に着目した。AIE構造は凝集によって発光性を示す分子構造である。つまり、凝集した固体状態でこそ発光性を示す。そのAIE構造を内部に固定化し凝集状態を常に維持することで、高発光なナノ粒子の創製が期待できる。本研究では、リビングラジカル重合で得られる両親媒性ブロック共重合体の自己組織化に立脚したボトムアップ型アプローチによる、AIE構造を活用したフルカラー発光性ナノ粒子群の簡便one-pot創製法を開発に挑戦した。

概　　要

発光性材料は、ディスプレイやLED照明など生活に密着した様々な場面に利用されており、今や我々の生活に欠くことのできない機能性材料となっている。今後さらに、有機ELなどの有機エレクトロニクスや蛍光イメージングによる医療診断などの次世代産業への幅広い応用が期待されている。このように、発光性材料の学術的および産業的な需要は今後高まる一方である。次世代産業応用の高性能化や省エネ化を実現するためには、第一に発光性材料が固体状態（薄膜状態）で高発光することが要求される。しかし、従来の発光性材料は希薄溶液状態では高発光を示すが、凝集状態（固体状態）では濃度消光により発光性が著しく低下することが問題であった。

近年、テトラフェニルエチレン（TPE）に代表されるAIE分子が注目されている。AIE分子は、凝集することで発光性を示す特異的な分子である。このAIE分子を活用することで、従来の発光性材料の本質的問題を打破した固体状態でも高発光する材料の創出が期待できる。さらに、高機能化・省エネ化の観点からは高溶解性／高分散性とナノ構造制御の付与も極めて重要である。材料に高溶解性／高分散性を付与することができれば、溶液プロセスや印刷法による低コストかつ簡便な製膜プロセスが可能となる。また、有機エレクトロニクスや蛍光イメージングなどの次世代産業用途の材料に関しては、分子のナノ構造制御に基づき発現する創発的な機能を利用した高性能化・高機能化も不可欠である。

上述の要求特性を満たす材料設計として「コアにAIE架橋構造を持つコア–シェル型ナノ粒子」が最適であるという着想に至った。発光性については、AIE架橋構造をコア–シェル型ナノ粒子のコアに共有結合で高密度に固定化することで常に高発光性が期待できる。また、シェルに可溶性構造を導入することで高溶解性／高分散性も同時に付与　することができる。さらに、ナノ粒子の球状構造は線状分子や分子量分布を持つ高分子と比較して、分子のナノ配列／積層に優れている。したがって、ナノ構造制御とそれに基づく創発的な機能創出も大いに期待できる。そこで本研究では、両親媒性ブロック共重合体の自己組織化に立脚したコア–シェル型発光性ナノ粒子の簡便one-pot創製に取り組んだ。

まず、リビングラジカル重合法の一種である可逆的付加開裂連鎖移動（reversible addition-fragmentation chain transfer: RAFT）重合によって、鈴木カップリング反応部位を疎水性ブ

ロックに持つ両親媒性ブロック共重合体poly（PEGMA）-*b*-poly（DB3VT）を合成した。次にpoly（PEGMA）-*b*-poly（DB3VT）の自己組織化によるコア–シェル型ミセル形成と、疎水性poly（DB3VT）ブロックとTPEジボロン酸誘導体とのコアをテンプレート場とした選択的鈴木カップリング反応を1段階（one-pot）で実施し、コア–シェル型ナノ粒子の合成を行った。得られたコア–シェル型ナノ粒子は多くの有機溶媒に高い溶解性し、動的光散乱（DLS）測定からは粒径均一なナノ粒子の生成を確認した。さらに、鈴木カップリング反応条件の調節によって粒径制御（60–170 nm）を達成した。以上より、架橋コア構造を持つコア–シェル型ナノ粒子のone-pot合成を達成した。

次に、得られたナノ粒子の光学特性評価を紫外／可視光（UV-vis）吸収スペクトル測定と蛍光スペクトル測定により行った。様々な溶媒中（THF、クロロホルム、トルエン、メタノール、DMF、酢酸エチルなど）でナノ粒子のUV-vis吸収スペクトル測定を行った結果、全ての溶媒中でTPE構造に由来する吸収を350 nm付近に観察した。さらに、上記の溶媒中でナノ粒子は最大蛍光波長を約520 nmに持つ蛍光を示した。通常、TPE構造はTHF、クロロホルム、トルエンなどの良溶媒中では凝集せず蛍光性を示さない。一方で、観察された溶媒に依存しないコア–シェル型ナノ粒子の蛍光性は、ナノ粒子コアにTPE架橋構造が形成されたことを実証している。また、スピンコート製膜したナノ粒子薄膜も高い蛍光性を示した。

以上、本研究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ボトムアップ型one-pot手法によって、TPE構造を内部に固定化したコア–シェル型発光性ナノ粒子の開発に成功した。さらに、得られたナノ粒子はTPE構造の固定化によって固体状態のみならず様々な溶媒中でも蛍光性を実現した。

－以下割愛－