

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 平成 30 年度

受付番号 201860718

氏 名 吉田 恭平

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地(派遣先国名) 用務地: ボルドー (国名: フランス)

2. 研究課題名(和文) ※研究課題名は申請時のものと変わらないように記載すること。

有機系燐光性ナノヘリカル会合体を用いた円偏光度可変な溶液系円偏光室温燐光の実現

3. 派遣期間: 平成 31 年 2 月 1 日 ~ 令和 2 年 3 月 20 日

4. 受入機関名及び部局名

フランス国立科学研究センター - ボルドー大学

5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意 **書式任意(A4判相当3ページ以上、英語で記入可)**

(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)

(注)「6. 研究発表」以降については様式 10-別紙 1~4 に記入の上、併せて提出すること。

近年、円偏光発光(CPL)材料が、3Dディスプレイや記録システム、植物育成用光源として注目を浴びている。ここで、CPL材料は、主に固有の円偏光度をもつ蛍光材料が報告されているが、蛍光よりも発光効率が高い燐光材料を用いることが可能となれば、さらなる省エネルギー化が可能となる。また、CPLの円偏光度を可変とすることができれば、円偏光発光デバイスとしての円偏光度の最適化など CPL 応用の新たな可能性をもたらす。そこで、本研究では、有機系室温燐光による円偏光度を自在に制御可能な溶液系の円偏光発光発生技術の開発を目的とした。

本研究を行う上で、有機系室温燐光材料の選定が、本研究の重要な要素となる。そこで、燐光を発生し、発光効率・光安定性が高く、CPLの観測が容易な有機金属系のルテニウムビピリジン誘導体(Ru(bpy))を燐光体として、円偏光度可変な円偏光室温燐光(CPP)システムの実証を行うこととした。

さらに、本研究室のリーダーのDr. Odaの共同研究者であるDr. Valérieよって、近年、連続的に発光特性の制御が可能な蛍光スイッチングシステムが発表された[1]。本スイッチングシステムは、添加物である単糖類のフルクトースやグルコースの量に応じて、球状のマイクロゲルの構造が変わり、発光特性が変化するという特性を持つ。このシステムを用いることで、糖の添加によって容易で自在な円偏光度の制御が可能であると考え、本スイッチングシステムによる CPP の実証を行うこととした。本システムは、図1(b)に示すように、poly(N-isopropylacrylamide) (pNIPAM)にキラルなRu(bpy)お

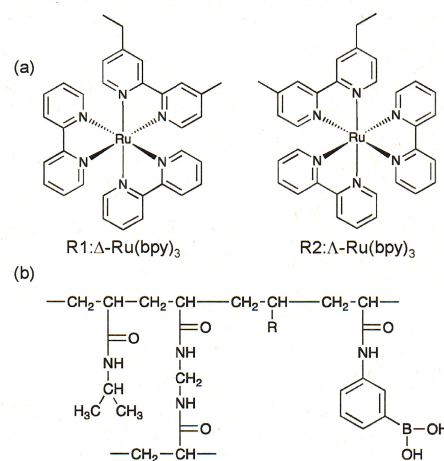
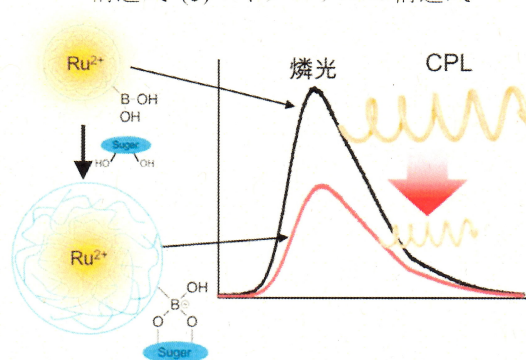
図1 (a) Δ -Ru(bpy)および Λ -Ru(bpy)の構造式 (b)マイクロゲルの構造式

図2 本研究概要

よびフェニルボロン酸 (PBA) を修飾させた構造を持つ。この pNIPAM のマイクロゲルの直径は、100 nm 程度である。このマイクロゲルに修飾された PBA と、添加された単糖類のカルボキシル基が反応することによって、ボロン酸錯体を形成する (図 2)。この結果、pNIPAM の構造が変化し、マイクロゲルが膨潤する。そして、マイクロゲルに付加している発光体の環境が変化し、蛍光強度などの光学特性が変化する [1]。本研究において、PBA の有無、およびフルクトースの有無による CPP の発光特性の変化を観測した。フルクトースの濃度は 20 mM とし、Ru(bpy) の濃度が 65 μ M のマイクロゲル溶液に添加した。マイクロゲルの作製は、リファレンスと同様に行った [1]。また、CPL・蛍光測定は、420 nm の励起波長で行った。

最初にフルクトースが光学特性に与える影響を調べた。図 3 に、PBA 未修飾 pNIPAM- Δ -Ru(pby) (PAR) に、糖 (フルクトース) を添加した時、および未添加の時の光学測定の結果を示す。PBA 未添加時には、フルクトースの有無で、CD および UV-Vis 吸収スペクトルに違いは生じなかった。

(図 3(a) および (b)) また、CD スペクトルの円偏光度の度合いを示す g_{abs} を、励起波長の 420 nm で計算したところ、フルクトースの添加時が 2.53×10^{-3} 、フルクトース未添加時が 2.55×10^{-3} となり、定量的にも特定の波長で円偏光吸収量の特性に違いが生じないことが示された。

さらに、蛍光スペクトルおよび CPL スペクトルについて測定した。CPL スペクトルは、 R^2 値が 0.99 以上になるようにフィッティングを行い、フィッティングのピークトップにおいて、CPL の円偏光度の度合いを示す g_{lum} を計算した。その結果、蛍光スペクトルにわずかな強度の違いが生じたものの、 g_{lum} の値は、 1.17×10^{-3} 、 1.20×10^{-3} と、同様の値となった。蛍光強度の違いの原因としては、光源の Xe ランプの強度の不安定さなど装置的要因によると考えられる。これらの結果より、フルクトースは PAR の光学特性に影響を与えず、また、フルクトースの有無に関わらずマイクロゲルのキラリティーは変化しないことが明らかとなった。この原因として、PBA が未修飾の時は、フルクトースがボロン酸錯体を形成しないため、マイクロゲルの状態が変わらず、光学特性に変化が生じなかったためであると考えられる。

次に、PBA を修飾した pNIPAM- Δ -Ru(pby) (PPAR) の光学特性を確認するために、UV-Vis スペクトル、CD スペクトルを測定した。図 4(b) に示すように、フルクトースを添加することによって、蛍光測定の励起波長の 420 nm において、UV スペクトルの吸光度の向上が確認された。また、CD スペクトルにおいては、420 nm の波長では、フルクトースの添加によって、わずかな CD 強度の低下が確認された。これらの結果から 420 nm における g_{abs} を計算したところ、フルクトースを添加した PPAR は 2.49×10^{-3} 、添加しなかった場合は、 2.80×10^{-3} となった。このフルクトース添加による g_{abs} の低下は、420 nm の波長だけでなく 410 nm ~ 430 nm においても確認された。これらの結果は、PPAR は、フルクトースの有無によって、Ru(pby) のキラリティーが変化することを示している。

また、PPAR の CPL 発光特性について測定を行った。図 5(a) に示すように、PPAR から CPL が観測され、CPL の強度は、フルクトースを添加することで大幅に低下することが分かった。また、CPL の強度に加え、図 5(b) に示すように蛍光強度に関しても、フルクトースの添加で、強度の大幅な低下が観測された。これまでの研究で本システムでは、PBA が存在するときに、フルクトースを添加すると、蛍光強度が減少することが報告されている [1]。この結果より、PPAR にフルクトースを添加することによって、蛍光強度だけでなく、CPL の強度も大きく減少するということが示された。

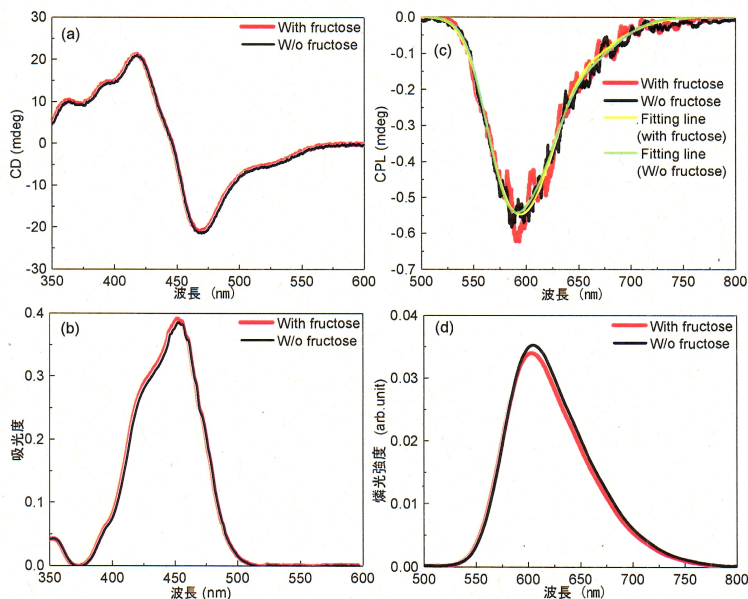


図 3 PAR の(a)CD、(b)UV-Vis、(c)蛍光、(d)CPL スペクトル (420 nm 励起)

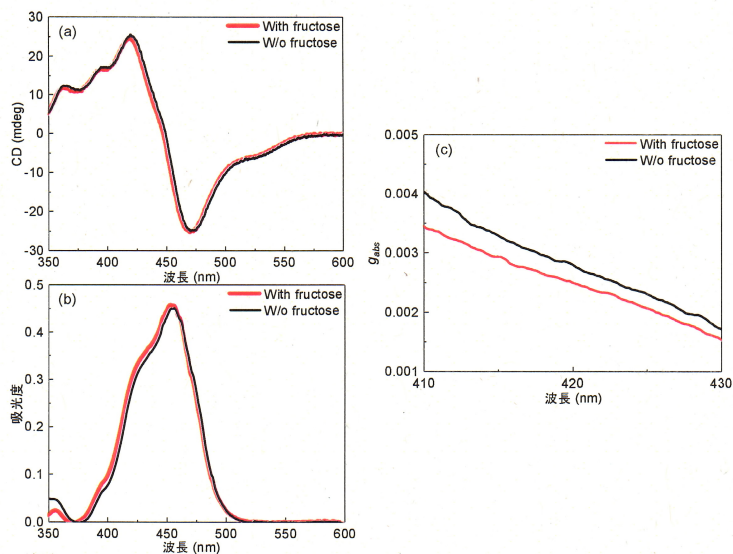


図 4 PPAR の(a)UV-Vis スペクトル、(b)CD スペクトル、(c) g_{abs}

また、PPAR の光学異性体である PBA を修飾した pNIPAM- Δ -Ru(pby) (PPAR) についても、PPAR と同様に CPL 測定を行ったところ、フルクトースの添加によって、蛍光強度に加え、CPL 強度も減少することが確認された。この結果より、PPAR および PPAR の CPL スペクトルで観測された光は、Linear polarized luminescence ではなく CPL であることが示された。

フルクトース添加によるこれらのスペクトルで得られた結果より、 g_{lum} を計算した。PPAR において、フルクトース未添加の場合は、 1.55×10^{-3} となり、フルクトースを添加した時は 1.28×10^{-3} と、 g_{lum} の減少が確認された。また、PPAR においても同様の結果が得られ、フルクトース未添加時の g_{lum} は、 1.53×10^{-3} となり、フルクトース添加時は 1.39×10^{-3} となった。これらの結果より、PBA が修飾された pNIPAM-Ru(pby) マイクログルシステムを用いて、フルクトースによる円偏光度可変な CPL のスイッチングが可能であることが示された。

表 1 および表 2 に、本研究で求められた g_{abs} と g_{lum} をまとめた。表 1 に示すように、PPAR がフルクトースの影響で膨潤するとき、および PAR においては、 g_{abs} が小さな値を取っていることがわかる。この現象は、PPAR のマイクログルが PBA の効果で収縮した状態となっていたとき (膨潤しないとき) は、Ru(bpy) の周りの環境が密な状態となる。その結果、Ru(bpy) の分子振動が抑制された状態となり、分子の立体配座の変化が少なくなると考えられ、フルクトース添加時もしくは PBA 未修飾の時よりも基底状態でキラリティーが維持された状態となると考えられる。 g_{abs} は、キラリティーの純度を示すことから、フルクトース未添加の PPAR は、立体配座の変化が抑えられ、キララな状態を取る確率が増加したため、大きな g_{abs} の値となったと考えられる。

また、 g_{lum} は、分子の立体配座がより制約される状態、すなわち、強固な骨格を持ち、分子の回転運動などが制約されるシクロファンなどにおいて、 g_{abs} と同等の値を取ることが明らかとなっている [2]。逆に、フレキシブルな骨格を持つ分子は、 g_{abs} と g_{lum} の値が大きく乖離するということが明らかとなっている [2]。このことから、 g_{lum} の大きさについても、分子の剛直さ、および立体配座や分子振動が制約される状態など、分子の周りの環境に依存すると考えられる。ここで、上記でも述べたように、pNIPAM-Ru(bpy) のマイクログルは、PBA を修飾させたときには、収縮が起こり Ru(bpy) の分子振動が抑制された状態となる [1]。すなわち、立体配座の変化が抑制された状態になることから、より収縮が強いほど、 g_{lum} が g_{abs} の値に近づくと考えられる。このことから、PPAR のフルクトース未添加のときの g_{lum} は、マイクログルの収縮によって立体配座の変化が最も抑制された状態となったことから、 g_{lum} が最大値となったと考えられる。逆に、pNIPAM-Ru(bpy) が膨潤する状態であるフルクトース添加時、もしくは PBA 未修飾時は、立体配座の変化の抑制効果がフルクトース未添加の PPAR のときよりも弱くなったために、 g_{lum} が小さな値になったと考えられる。また、PBA を修飾しフルクトースを添加した時は、PBA 未修飾のときよりもやや大きな g_{lum} となっているのは、光学特性に対する PBA 付加による効果とフルクトースによる膨潤効果がほぼ拮抗しており、PBA の効果がやや優勢であるために観測されたと考えられる。その証拠として、DLS により PAR および PPAR のそれぞれの条件における粒径を確認したところ、PBA を修飾しフルクトースを添加した時が最も大きな粒径となっていることから、フルクトースの膨潤効果は明らかである。しかしながら、PPAR のフルクトース添加時の g_{lum} は、粒径の小さな PAR の場合よりも大きいことから、PBA 付加効果、すなわち、 $\pi - \pi$ 相互作用などの分子間力による PBA と Ru(bpy) との相互作用が強力に働き、立体配座の変化の抑制効果が生じたため、粒径の大きさによらずに PBA 付加時に g_{lum} が大きくなる結果が得られたと考えられる [1]。

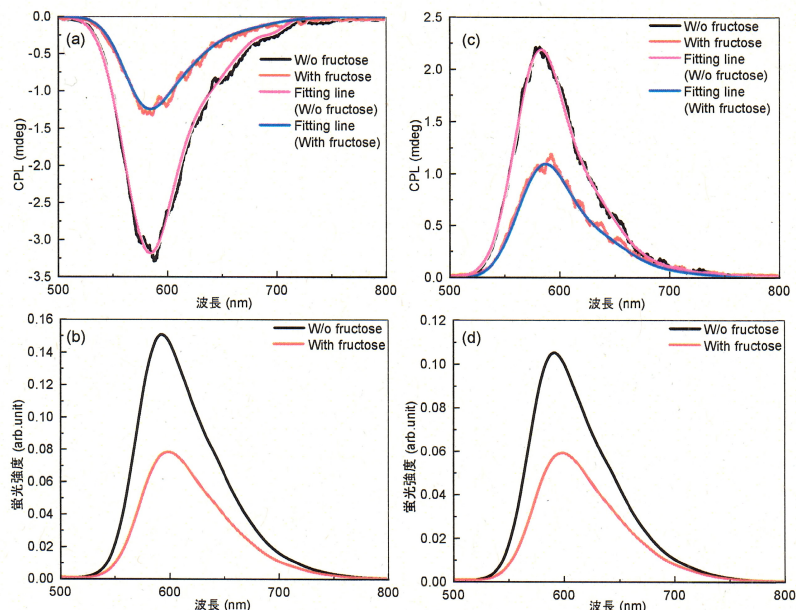


図 5 PPAR および PPAR の蛍光スペクトルおよび CPL スペクトル (a) CPL スペクトル (PPAR)、(b) 蛍光スペクトル (PPAR)、(c) CPL スペクトル (PPAR)、(d) 蛍光スペクトル (PPAR)

表 1 pNIPAM- Δ -Ru(pby) の g_{abs}

g_{abs} ($\times 10^{-3}$)	With PBA	W/O PBA
With fructose	2.49	2.53
W/O fructose	2.80	2.55

表 2 pNIPAM-Ru(bpy) の g_{lum}

g_{lum} ($\times 10^{-3}$)	With PBA	W/O PBA
With fructose	1.28 (Δ : 1.39)	1.17
W/O fructose	1.55 (Δ : 1.53)	1.20

表3 各マイクロゲルの流体力学的径

	PPAR マイクロゲル フルクトース添加時 (nm)	PPAR マイクロゲル フルクトース未添加時 (nm)	PΔR マイクロゲル フルクトース未添加 (nm)
Hydrodynamic diameter	263.3	122.9	161.5

さらに、pNIPAM は、感温性ポリマーで、32 °C 近傍で相転移して収縮し、体積が急激に減少する。したがって、PPAR においても、温度変化によってマイクロゲルの形状に変化が起こり、その結果、CPL に変化がもたらされると考えられる。

図 6 に PPAR の CPL スペクトルの温度依存性を示す。図 6(a) に示すように、フルクトースを添加しないときは、15 °C の時をピークとして、温度上昇に伴い CPL の強度が減少した。しかしながら、フルクトースを添加した時は、pNIPAM の相転移温度に近い 30 °C 近傍で最も CPL 強度が強くなり、その後、温度が上昇するにつれて、CPL の強度は弱くなった。この CPL の変化の挙動は、蛍光強度についても同様の挙動を示すことがわかった。すなわち、フルクトースを添加しない場合は、15 °C の時をピークとして、温度上昇に伴い蛍光強度が減少した。フルクトースを添加した時は、pNIPAM の相転移温度に近い 30 °C 近傍で最も蛍光強度が強くなり、その後、温度が上昇するにつれて、蛍光強度は弱くなるという現象が確認された。

この現象のメカニズムについて、フルクトース未添加時は、20 °C よりも温度を上げることで、マイクロゲルの凝集が起こることが DLS によって確認されている(図 7(a))。よって、20 °C よりも高い温度で CPL 強度および蛍光強度が減少する原因として、凝集によってマイクロゲルの見掛け上の表面積が減少し、表面から発生する CPL 発光が減少したためであると考えられる。また、フルクトース添加時においては、40 °C でマイクロゲルの凝集が起こることが確認された。しかしながら、凝集が起こる温度と、CPL および蛍光の強度が最も強くなる温度との相関は、フルクトース未添加時ほど明確に確認できていないため、温度上昇によって CPL および蛍光強度が下がった原因として、Ru(bpy) の温度上昇による消光の可能性が考えられる。しかし、明確なメカニズムの解明には、さらなる調査が必要となる。

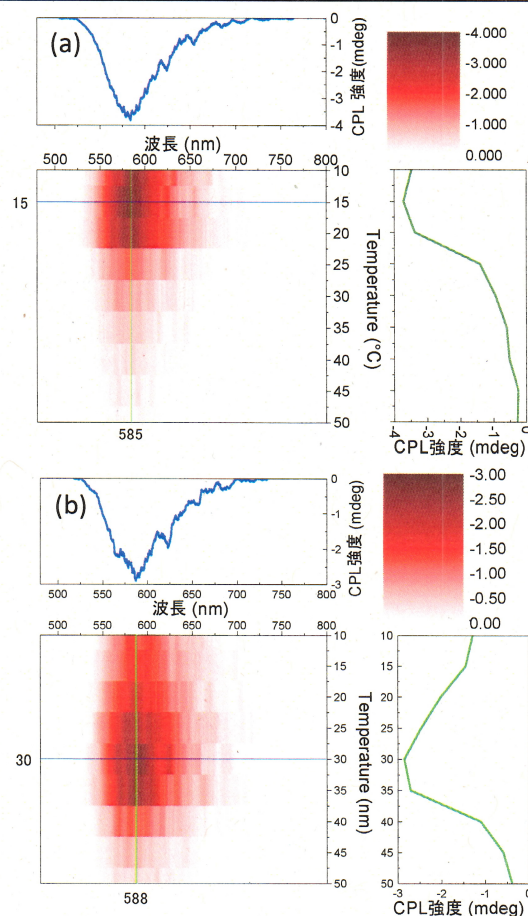


図 6 PPAR の CPL 温度依存性 (a) without Fructose (b) with Fructose

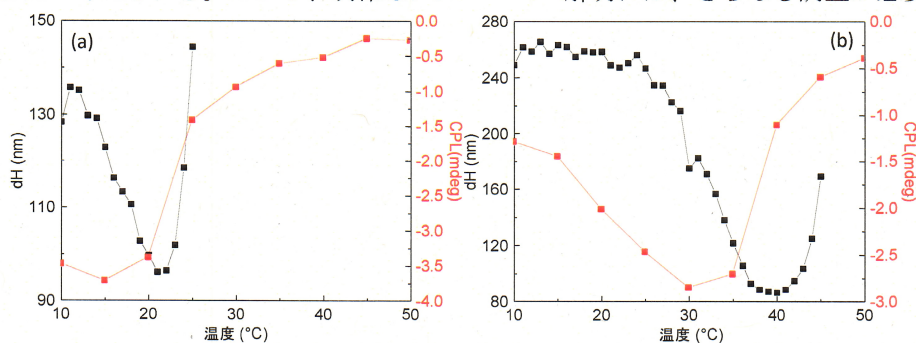


図 7 PPAR の CPL ピークの強度および流体力学的径の温度依存性 (a) without Fructose (b) with Fructose

以上のように、本システムにおいて、糖（フルクトース）の添加によって、CPL のスイッチングが可能であることが示された。また、温度制御による CPL の強度変化が観測されたことから、温度によるスイッチングが可能であることが示された。今後は、フルクトースの添加量を連続的に変化させ、CPL 特性のフルクトース添加量依存性を測定し、自在な CPL 制御を実証する。本研究は、化学センサーおよび温度センサーなどの検出器や、円偏光発光の精密制御可能な LED などの発光デバイスなどへの応用が期待される。

- [1] S. A. Denisov, et al., Phys.Chem.Chem.Phys., 2016, 18, 16812
 [2] Hiroki Tanaka, et al., ChemPhotoChem, 2018, 2, 386