

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24850008

研究課題名(和文)新規発光性材料としてのAIEポリマーおよびAIEゲルの開発

研究課題名(英文)Development of AIE polymer and AIE gel as new luminescence materials

研究代表者

石割 文崇 (Ishiwari, Fumitaka)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：00635807

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では凝集状態で発光性を示すAIE色素を構成成分として有する高発光性材料、刺激応答性材料の開発を行った。様々な精密重合や種々の汎用ビニルモノマーとの共重合が可能なビニル基を有するAIEを基盤とし、様々なポリマー、コポリマー、ゲルを開発した。その結果、カルシウムイオン(Ca²⁺)存在下で凝集するポリアクリル酸との共重合体が、細胞外Ca²⁺濃度であるmMオーダーのCa²⁺濃度を検出する蛍光Ca²⁺センサーとして機能することを見出した。さらに、そのポリマーを架橋した溶媒不溶のゲルにもCa²⁺センシング能を持たせることが可能であり、新規Ca²⁺センシングデバイスの開発に繋がると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Recently, aggregation-induced emission (AIE) fluorophores have attracted attention because of its potential for sensors and EL materials. In this work, we synthesized various polymers, copolymers and gels that having AIE fluorophores based on a AIE monomer consisting of a AIE fluorophore and vinyl group, and investigated their properties and functions. As a result, we find that a polyacrylic acid that carries an AIE fluorophore in the side chain serves as a fluorescent calcium sensing material that works in extracellular condition ([Ca²⁺] ~ 2.0 mM). Furthermore, an insoluble crosslinked polyacrylic acid gel also exhibited the calcium sensing property, enabling us to develop a flexible Ca²⁺ sensing device capable of real-time sensing of Ca²⁺ concentration.

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：高分子化学

キーワード：凝集誘起発光 ポリアクリル酸 カルシウムセンサー

1. 研究開始当初の背景

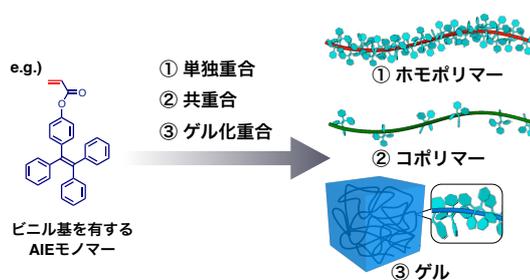
ローダミンなどの一般の有機蛍光色素は凝集することによってその蛍光は失われ、消光する ACQ (Aggregation-Caused Quenching) という性質があるが、テトラフェニルエテンやヘキサフェニルシロールなどの一部の色素は希薄溶液中では発光しないが凝集状態でむしろ蛍光性を発現、もしくは増強する、AIE (Aggregation-induced Emission) という特異な性質を示すことが知られている。高発光性の材料を指向し、従来の ACQ 色素をポリマー上に高密度に連結すると局所濃度が上昇するために溶液中においても凝集、消光が起こり、かえって発光しなくなるが、AIE 色素をポリマー上に高密度に連結すると、溶液中、固体状態でもより強い発光性を示す可能性が考えられる。しかし、そのようなポリマーの合成例はほとんどなく、実際にどのような性質を有するか非常に興味深い。また、AIE 色素は凝集の程度によってその発光特性が変化するため、ポリマーのコンフォメーション変化によって発光特性が変化するものと考えられ、圧力などのセンサーなどとして応用できると考えられる。

2. 研究の目的

前述の通り、AIE 色素を構成成分として有するポリマー(以下 AIE ポリマーと言う)は、新規発光性材料、刺激応答性材料として機能すると考えられ、非常に興味深い。そこで本研究では、そのような AIE ポリマーの開発と機能開拓を目指し、まずビニル基を導入した AIE 分子 (AIE モノマー) を開発する。この AIE モノマーはビニル性のモノマーであるため、汎用ビニルモノマー、機能性ビニルモノマーとの共重合や多官能性ビニルモノマーとの共重合によるゲル化が可能であり様々な高分子材料の開発が可能となる。このようにビニル基を導入した AIE 分子 (AIE モノマー) を基盤とし、その単独重合、共重合、ゲル化重合によって得られるホモポリマー、コポリマー、ゲルの高発光性材料、刺激応答性材料としての物性・機能を探索することを当初の目的とした。

3. 研究の方法

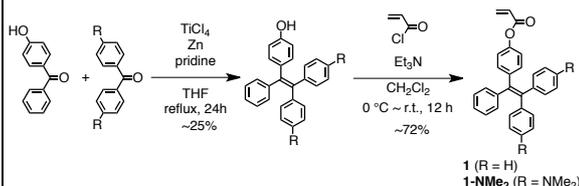
本研究では AIE モノマーを基盤とし、種々のビニル重合法によりホモポリマー、コポリマー、ゲルを合成し、それらの物性・機能を探索する (図 1)。基盤となる AIE モノマーとして、一般的な AIE 色素であるテトラフェニルエテンを有するアクリロイルモノマーを設計した。そのモノマーはスキーム 1 に示すように非常に簡単に合成できる。二種類のベンゾフェノンのクロスマクマリーカップリング反応によって水酸基を一つ有するテトラフェニルエテンを合成し、ついでアクリロイルクロリドと反応させることにより目的とするモノマー **1** (青色発光) を合成した。発光色のバリエーションを増やすために、ジ



高発光性材料、刺激応答性材料としての応用可能性を検討

図 1. 本研究の概念図.

スキーム 1. AIE モノマーの合成



メチルアミノ基を有する **1-NMe₂** (黄色発光) も併せて合成した。

得られた AIE モノマー **1** をフリーラジカル重合、リビングラジカル重合により単独重合、共重合、ゲル化重合し、得られたポリマー、コポリマー、ゲルの固体、溶液、膨潤状態における発光性、刺激応答性を蛍光スペクトル、蛍光量子収率測定装置などを用いて検討する。

4. 研究成果

(1) ホモポリマーの合成と性質

まず AIE モノマー **1** を AIBN を用いてフリーラジカル単独重合し、ホモポリマー **poly-1** を得た。 **poly-1** の蛍光スペクトルを良溶媒である THF 中で測定したところ、モノマー **1** と同様にほとんど蛍光性を示さなかったが、貧溶媒である水の添加に伴い蛍光強度の上昇が観測された (図 2)。 **poly-1** はモノマー **1** では蛍光性を示さない水の濃度範囲においても蛍光性を示し、さらに最終的にはモノマーと比較しておよそ 2 倍の蛍光強度を発

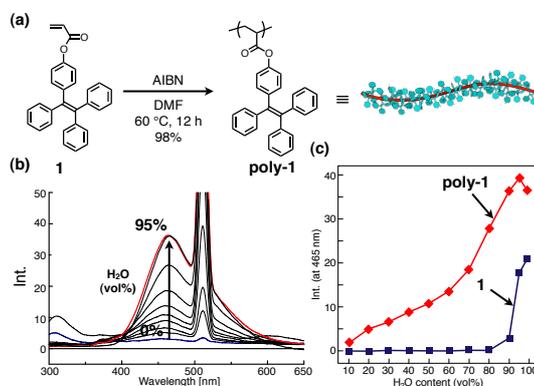


図 2. (a) AIE ポリマー (**poly-1**) の合成. (b) THF/H₂O 混合溶媒中における **poly-1** の蛍光スペクトル. (c) THF/H₂O 混合溶媒中の組成に対する **1** 及び **poly-1** の蛍光強度の変化 ([**poly-1**] = 10 mg/L).

した。また、このポリマーの発光性の高さは、固体状態においても顕著に現れた。粉末状態であるモノマーとポリマーの蛍光量子収率を測定した所、ポリマーはモノマーの5倍以上の量子収率を示した(図3)。これらのことから、溶液状態、固体状態いずれにおいてもポリマー構造が色素間の凝集を促進しAIE挙動に影響を及ぼすことがわかった。

(2) コポリマーの合成と性質

メチルメタクリレートやスチレンなどの汎用ビニルモノマーと、AIEモノマー**1**の共重合を行った(スキーム2)。比較として汎用モノマーのホモポリマーを別途合成し、得られたポリマーと**1**を混ぜ合わせたポリマードープ系を調整した。**copoly-1-copoly-8**とポリマードープ系の固体状態における蛍光量子収率を測定したところ、全てのコポリマーにおいて、対応するポリマードープ系よりも高い蛍光量子収率を示した(図3)。これらの結果は、コポリマー中のテトラフェニルエテン色素は、ポリマードープ中に比べてより分子内自由回転運動が抑制されていることを示している。興味深いことに、アクリルアミドやヒドロキシエチルアクリレートでは、より高い量子収率が観測された。ポリマー鎖間の水素結合も分子の回転運動に影響を及ぼしていることが示唆される。

スキーム2. コポリマーの合成

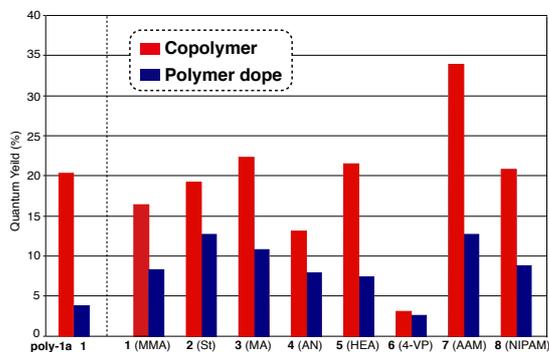
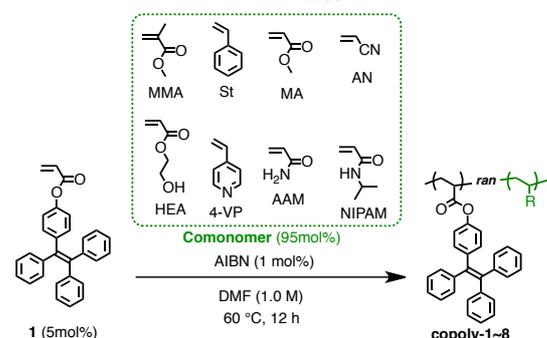


図3. 固体状態におけるコポリマー(赤)及びポリマードープ系(青)の蛍光量子収率。

(3) AIEゲルの合成と性質

1に対して架橋剤を20%加えて重合し**gel-1**を合成した(スキーム3)。このゲルの蛍光量子収率の、THF/MeOH系におけるMeOH

含量、及び膨潤度との相関を調べたところ、MeOH含量が増加し、膨潤度が低くなるにつれて量子収率は高くなることが分かった(図4)。この蛍光挙動は**poly-1**とほぼ同様であり、ゲルのような不溶な状態でも、ポリマー鎖は可溶性ポリマーと同等な運動性を有することを示している。

スキーム3. AIEゲルの合成

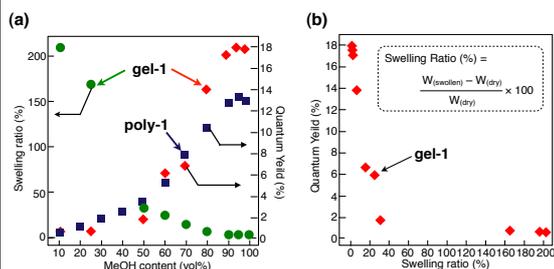
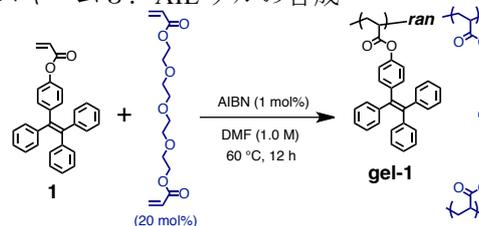


図4. (a) THF/H₂O混合溶媒中の水の組成に対する**poly-1**及び**gel-1**の蛍光量子収率、膨潤率の変化。(b) 膨潤率と蛍光量子収率の相関。([**poly-1**] = 10 mg/L, [**gel-1**] = 5 mg/L)。

(4) ポリアクリル酸-AIEコポリマーの合成とそのカルシウムイオンセンシング能

Ca²⁺は神経伝達において重要な役割を果たしており、その濃度変化をリアルタイムで検出することができれば、生理現象の解明ばかりでなく、医学的にも有用な知見が得られる。そのため、近年、有機エレクトロニクスを用いたカルシウムセンシングデバイスの開発が盛んに行われている。このようなデバイス開発には、①細胞外でカルシウムイオン濃度の変化を検出でき、②基板に固定化可能なセンサーの開発が求められる。そこで、本研究ではポリアクリル酸に着目した。ポリアクリル酸はカルシウムイオンとmMオーダーで会合し、ポリマー鎖が凝集する性質があることが知られており、ゲル化重合や、表面開始重合などにより基板への固定化も容易に行うことができる。このような性質をもつポリアクリル酸にAIE色素を導入したコポリマーを合成すれば、Ca²⁺存在下ではポリマー鎖が凝集し、AIE発光団が蛍光性を示すようになり、Ca²⁺センサーとして機能することが期待される(図5)。

AIEモノマー**1**と*t*-ブチルアクリレートとを様々な混合比、濃度でランダムラジカル共重合することにより様々な組成比および分子量を有するランダムコポリマー**poly-9**を合成した。ついで**poly-9**の*t*-ブチル基をトリフルオロ酢酸で除去することにより、目的の**poly-10**を得た(スキーム4、表1)。種々の

poly-10 に対して MeOH/water = 1/1 中での Ca^{2+} センシング能について調査した。

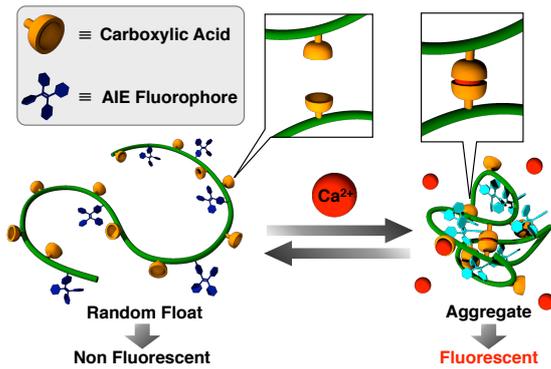
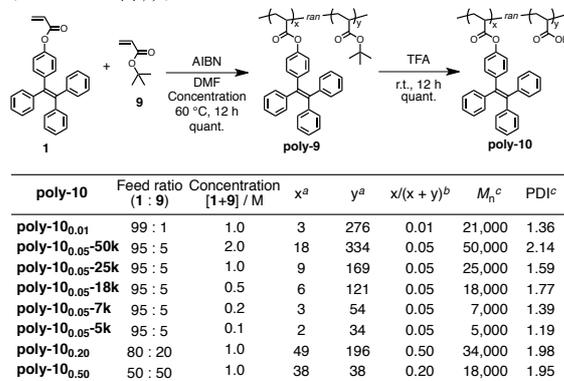


図5. ポリアクリル酸-AIE コポリマーの Ca^{2+} センシングメカニズムの概念図。

poly-10_{0.05-25k} は、MeOH/water = 1/1 中で弱い蛍光を発するが、この溶液に CaCl_2 を添加していくと、その蛍光強度は著しく上昇する (図6 a)。驚くべきことに、 NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 を添加しても蛍光強度は大きく変化しない。すなわち、poly-10_{0.05-25k} は Ca^{2+} センサーとして機能する (図6 b)。さらに、poly-10_{0.05-25k} は NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 存在下においても CaCl_2 の添加に伴い蛍光強度が増大する。また、 Ca^{2+} 存在下の poly-10_{0.05-25k} の溶液に、 Ca^{2+} に対するキレート剤であるエチレンジアミン四

スキーム4、表1. ポリアクリル酸-AIE コポリマーの合成



a,b) NMR から、c) GPC から算出。

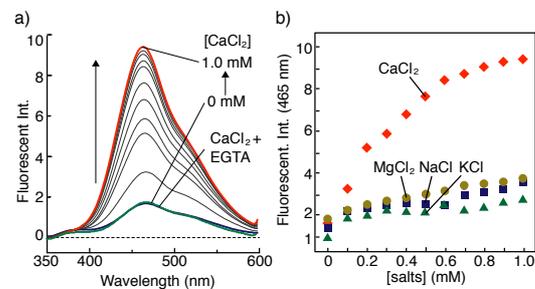


図6. (a) 様々な濃度の CaCl_2 、EDTA 存在下での poly-10-25k の蛍光スペクトル. (b) NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 添加時の蛍光強度変化 ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}=1/1$ 中, $[\text{poly-10}] = 10 \text{ mg/L}$). 酢酸 (EDTA) を加えると、poly-10_{0.05-25k} の

蛍光強度は Ca^{2+} 滴下前の強度まで減少する。これらの結果は、poly-10_{0.05-25k} は Ca^{2+} を選択的かつ可逆的にセンシングできることを示唆している。この poly-10 のイオンセンシング挙動について更なる知見を得るために、異なる組成比を有するポリマーに対して同様の Ca^{2+} 滴下実験を行った (図7 a)。より少ないテトラフェニルエテン含有量の poly-10_{0.01} は CaCl_2 の添加に伴い蛍光強度が上昇し、 Ca^{2+} センシング能を示す。一方、より高いテトラフェニルエテン含有量の poly-10_{0.20}、poly-10_{0.50} に CaCl_2 を添加しても蛍光強度はほとんど変化しない。これは、高いテトラフェニルエテン含有量のポリマーは疎水効果により溶媒中で既に凝集が起っており、 CaCl_2 を添加してもそれ以上の凝集を引き起こすことができないためと考えられる。次に、種々の分子量の poly-10_{0.05-50k}、poly-10_{0.05-18k}、poly-10_{0.05-7k}、poly-10_{0.05-5k} に関して Ca^{2+} 滴下実験を行った。すべての poly-10_{0.05} は CaCl_2 の添加に伴い蛍光強度が上昇し、 Ca^{2+} センシング能を示す。一方、蛍光強度の飽和までに必要な Ca^{2+} の添加量は分子量によらずおよそ等しいが (図7 b)、最終的な蛍光強度は分子量に大きく依存する。すなわち、高い分子量を有するポリマーほど、 Ca^{2+} 添加に対する蛍光強度の上昇が大きい。このことは、分子量の高いポリマーほど高い凝集力を有することに由来すると考えられる。

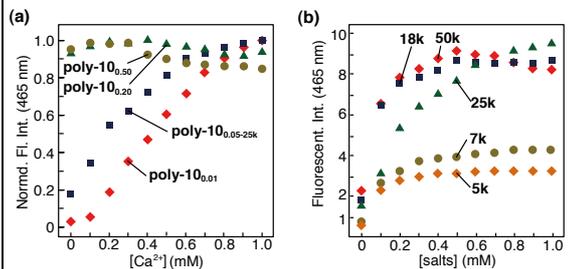


図7. (a) CaCl_2 の添加時の poly-10_{x/100} の蛍光強度変化. (b) CaCl_2 の添加時の poly-10_{0.05-M_n} の蛍光強度変化 ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}=1/1$ 中, $[\text{poly-10}] = 10 \text{ mg/L}$).

次に、 Ca^{2+} 添加に対する poly-10 の凝集様式について検討するために、動的光散乱測定を行った (図8)。 Ca^{2+} を添加しても粒径は大き

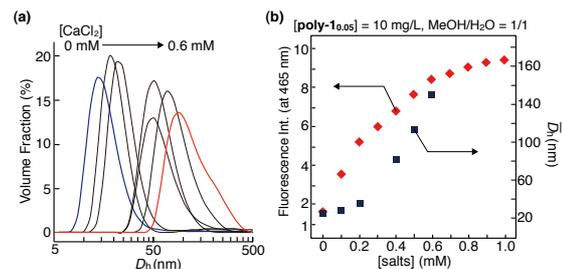


図8. (a) CaCl_2 の添加時の poly-10_{0.05-25k} の粒径変化および (b) 蛍光強度変化 ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}=1/1$ 中, $[\text{poly-10}] = 10 \text{ mg/L}$).

く増大しないが、蛍光強度は大きく変化した。一方、 Ca^{2+} 添加後期には、蛍光強度が飽和しているにも関わらず、粒径は増加し、粒径と蛍光強度にはあまり相関は無かった。このことは、高分子鎖内の局所的な凝集により蛍光強度の上昇が起ることが示唆された。

(5) ポリアクリル酸-AIE コポリマーゲルの合成と Ca^{2+} センシング能

次に、デバイスへの応用を指向し、**poly-10** を架橋した溶媒不溶の **gel-10** を合成し (図 9 a)、その Ca^{2+} センシング能について検討した。この時重合濃度と架橋剤添加量 (z) を変えながらゲルを合成した (図 9 c)。全てのゲルは、メタノールとアセトンでソックスレー抽出器でそれぞれ 1 2 時間ずつ洗浄することにより精製した。重合濃度 2.0M では $z < 1$ の条件ではゲルは生成しなかった。これらのゲルを HEPES buffer ([HEPES] = 70 mM, pH 7.4) /メタノール =1/1 中で 30 分膨潤させた後の膨潤度と (図 9 c)、その後カルシウム添加に対する蛍光量子収率の変化 (図 9 b) を測定した。

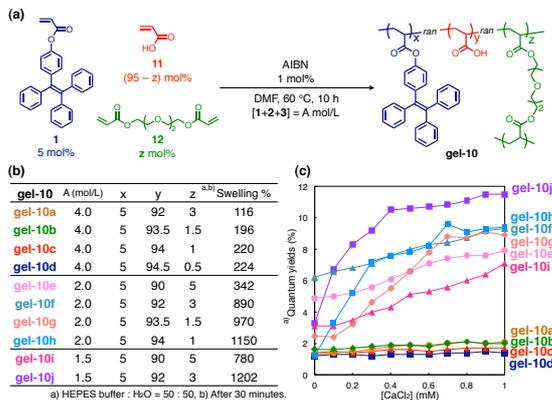


図 9. (a) **gel-10** の合成. (b) 重合濃度と仕込み比、膨潤度. (c) CaCl_2 添加に伴う蛍光量子収率の変化.

4.0 M の重合濃度で調製したゲルは、 z が小さいほど高い膨潤度を示したがいずれも低い値であった。また、カルシウムを添加しても蛍光量子収率はほとんど変化しなかった。一方で、2.0 M の重合濃度で調製したゲルは、 z が小さいほど顕著に高い膨潤度を示した。また、これらのゲルにカルシウムを添加し、蛍光量子収率を測定した所、**gel-10e,f** はほとんど蛍光量子収率に変化はないが、**gel-10g,h** はカルシウムの添加に伴い蛍光量子収率が顕著に増大した。さらに重合濃度を薄めて 1.5 M の重合濃度で調製したゲルはより高い膨潤度を示した。また、これらのゲルにカルシウムを添加し、蛍光量子収率を測定した所、膨潤度のより高い **gel-10j** はカルシウムの添加に伴い蛍光量子収率が顕著に増大した。膨潤度の高いゲルほどゲル中の高分子鎖の運動性が高いために、蛍光量子収率の大きな変化が起ったものと考えられる。

また、**gel-10j** は、HEPES buffer (pH 7.4) /

メタノール =1/1 中だけではなく、HEPES buffer (pH 7.4) 中でもカルシウムセンシング能を示した (図 10 a)。また、ゲルの周囲のカルシウム濃度を減少させることにより、蛍光量子収率は初期値まで減少した。その後も、周囲のカルシウム濃度の濃度を上下させることにより、ゲルの蛍光量子収率も再現性良く上下した (図 10 b)。

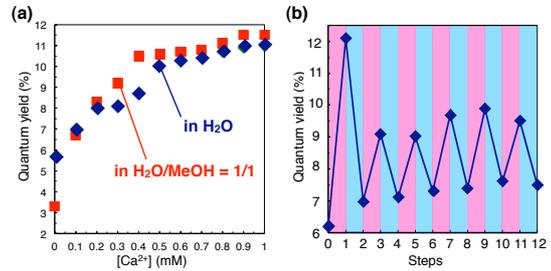


図 10. (a) **gel-10j** の H₂O/MeOH=1/1 中 (赤)、及び H₂O 中 (青) での CaCl_2 添加に伴う蛍光量子収率の変化. (b) H₂O 中で繰り返し CaCl_2 濃度を变化させたときの蛍光量子収率の変化 (ピンク : 1.0 mM、水色 : 0 mM) .

このゲルは mM オーダーという細胞外カルシウム濃度に近い濃度範囲での可逆的なカルシウムセンシングが可能であることから、細胞外でカルシウム濃度を検出する、デバイスへの応用が可能であると考えられる。すなわち、フレキシブル基板上での OLED や OPV と組み合わせてフレキシブルカルシウムセンサーが構築可能であると考えられる。また、それを集積することにより大面積のカルシウムセンシングデバイスの構築も可能になるだろう。

(6) まとめ

以上に示したように、本研究では AIE 発光団を側鎖に有するホモポリマー、コポリマー、ゲルの機能開拓を行った。ホモポリマー、コポリマーにおいてはポリマー化に伴う固体状態における蛍光性の上昇が確認できた。また、ポリアクリル酸とのコポリマーは mM オーダーという細胞外 Ca^{2+} 濃度に対応する濃度範囲で Ca^{2+} センシング能を有することを見出した。今後の展開として、このゲルを用いたフレキシブル Ca^{2+} センシングデバイスの開発などが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 5 件)

1. 「凝集誘起発光色素を導入したポリアクリル酸による Ca^{2+} イオンセンサー」(ポスター発表)

長谷部花子、石割文崇、染谷隆夫、福島孝典

第3回 CSJ 化学フェスタ 2013(2013. 10.21-23)
タワーホール船堀 (優秀ポスター賞受賞)

2. 「生体イベントのリアルタイム観測に向けた新カルシウムセンサー」(口頭発表)
石割文崇、長谷部花子、染谷隆夫、福島孝典
第62回高分子討論会(2013. 9.11-13)金沢大学

3. 「凝集誘起発光部位を導入したポリアクリル酸による選択的イオンセンサー」(ポスター発表)
長谷部花子、石割文崇、染谷隆夫、福島孝典
第24回基礎有機化学討論会(2013. 9.5-7)学習院大学

4. 「凝集誘起発光部位を有するポリアクリル酸による選択的イオンセンシング」(口頭発表)
長谷部花子、石割文崇、染谷隆夫、福島孝典
第62回高分子学会年次大会(2013. 5.29-31)京都国際会館

5. 「刺激応答性材料を指向した AIE ポリマー及び AIE ゲルの開発」(ポスター発表)
石割文崇、長谷部花子、染谷隆夫、福島孝典
第61回高分子討論会(2012. 9.19-21)名古屋工業大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: イオンセンサ

発明者: 石割文崇、福島孝典、長谷部花子、
関谷毅、染谷隆夫

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 2013-157754

出願年月日: 2013年7月30

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<http://fuku.res.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

石割 文崇 (ISHIWARI Fumitaka)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号: 00635807