

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620155

研究課題名(和文) 微小球を用いた超長距離フェルスター共鳴エネルギー移動システムの構築

研究課題名(英文) Long-range energy transfer system using polystyrene particles

研究代表者

藤木 道也 (FUJIKI, MICHIIYA)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：00346313

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：長距離フェルスター型共鳴エネルギー移動(LR-FRET)を可能にする $\mu\text{m}$ サイズのポリマー微小球システム構築に挑戦した。最初に、ビレンをプローブとし、架橋PSt粒子の内部構造を同定した。続いてD(紫外吸収-青色発光)を1%架橋PSt粒子(直径 $60\mu\text{m}$ )に、A(青色吸収-赤色発光)系分子を4%架橋PSt粒子(直径 $96\mu\text{m}$ )にドーブし、キャピラリー中で粒子間接触により、LR-FRET実験を試みた。365nm励起光による蛍光顕微鏡観察と顕微蛍光分光器観測により、D系PSt粒子からA系PSt粒子へのLR-FRETの兆候が認められた。

研究成果の概要(英文)：We attempted to build-up long-range Forster energy transfer system using donor-doped polystyrene particle ( $60\mu\text{m}$  in diameter) and acceptor-doped polystyrene particle.

研究分野：高分子科学

キーワード：polystyrene energy transfer photoluminescence

## 1. 研究開始当初の背景

1968年量子コヒーレンスの理論家H. Fröhlichは、光合成系では協同的な長距離(long-range)の Förster 型共鳴エネルギー移動(LR-FRET)が関わっていると唱えた(Int. J. Quant. Chem., 2, 641 (1968))。従来の FRET は協同的ではないため、ドナー/アクセプター間が 8 nm 以下の短距離相互作用とされてきた (J.R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer, 2010)。その後 L.M. Folan らは mm サイズの微小球を用いると 10  $\mu\text{m}$  以上の LR-FRET が可能と唱えた (Chem. Phys. Lett., 118, 322 (1985))。ごく最近 G.D. Scholes ら (J. Phys. Chem. A, 113, 4223 (2009)) や G.S. Engel ら (PNAS USA, 107, 12766 (2010)) は、2次元フォトンエコー実験により、光合成色素タンパクや  $\pi$  共役高分子において量子コヒーレンス(可視吸収強度がフェムト秒周期で振動する現象)を初めて報告した。一方近年  $\mu\text{m}$  サイズの微小球(固体/液晶/液体)を流動性媒体に分散させたオプトフルイディクスという新しい学問領域が誕生した (C. Monat et al. Nat. Photon, 1, 106 (2006))。最近申請者らは、光合成系が天然のオプトフルイディクスであり、高屈折率の光学活性クロロフィル集積体中では太陽光(未偏光)が円偏光に効果的に変換されている可能性を言及し (Macromolecules, 44, 7511 (2011))、実際に、大きさ 10  $\mu\text{m}$  のパイ共役高分子凝集体から非常に巨大な円二色吸収(CD)/発光(CPL)信号の増幅現象を報告した (RSC Adv., 2, 6663 (2012))。

## 2. 研究の目的

本研究では、最大で  $\sim 1000 \mu\text{m}$  の超長距離 Förster 型共鳴エネルギー移動(LR-FRET)を可能にする  $\mu\text{m}$  サイズのポリマー微小球からなるキラロプトフルイディクスシステムの構築に挑戦する。試料として発光ドナーを含む微小球 B(直径  $r_B$ )と発光アクセプターを含む微小球 A(直径  $r_A$ )を調製し、屈折率と旋光度を制御した流動性媒体に分散させ、微小球 A/微小球 B/光学活性媒体からなる自己組織体を作製する。イオン結

晶のアニオン/カチオンの直径比より予測される最密充填構造の知見を用いて、van der Waals 力による微小球集積構造体の最適直径  $r_A$  と  $r_B$  を求める。微小球/媒体界面でのエバネッセンス波と光学活性分散媒体を介した微小球 A-B 間の LR-FRET により、(i)円偏光吸収発光特性の付与と増幅、(ii)光合成系を超える量子コヒーレンス現象による超長距離光エネルギー伝達システムの構築に挑戦する。

## 3. 研究の方法

- (1) 明確な特性を持つ市販の真球ポリマービーズ(直径 1-100  $\mu\text{m}$ )の表面や内部に、物理吸着法や膨潤-収縮法により、発光ドナー/アクセプターを導入する。遠心分離と洗浄操作でドナー/アクセプターを含むポリマービーズを単離する。
- (2) ポリマービーズ(屈折率  $n_D=1.4-1.6$ )より低屈折率かつ表面濡れ性に優れた光学活性媒体に分散させ、ビーズ内に光閉込を行う。
- (3) 波長程度(0.3-0.6  $\mu\text{m}$ )のエバネッセンス光が存在するため、未偏光を発光ドナービーズに入射させ、ビーズ/光学活性媒体界面を Whispering-gallery-mode(WGM)で全反射・周回し、ドナー/アクセプター間の LR-FRET により、未偏光から円偏光信号(CD/CPL)として増幅検出する。

## 4. 研究成果

(a)架橋ポリスチレン(PSt)微粒子が良溶媒中で膨潤-収縮する挙動に着目して蛍光粒子を短工程かつ簡便な方法により作製することを目的とした。種々検討した結果、常温常圧、無触媒で蛍光性架橋高分子粒子の作製に成功した。本法により、短工程かつ蛍光分子を含む濾液と架橋高分子粒子の回収と分離が簡便に行うことができる。導入する蛍光分子とその濃度を変えるだけで蛍光分子由来の蛍光スペクトルを粒子内で再現できる。そのため、従来の重合可能な蛍光分子を含む蛍光性高分子粒子や架橋高分子の表面修飾による蛍光粒子の固定化法に対して、汎用性に富む画期的な手法への発展が期待される。以下に具体的な結果を述べる。

(b) 蛍光性 3-dimesitylboryl-2,2'-bithiophene (Dye1) 溶液中に架橋 PS<sub>t</sub> 微粒子を浸漬して得られた試料の蛍光顕微鏡観察を行った。その結果、PS<sub>t</sub> 粒子の切断面の蛍光顕微像から、蛍光粒子の作製に成功した。Dye1 の発光は架橋粒子表面からではなく、粒子の膨潤-収縮作用と蛍光分子拡散に起因する粒子内部からの発光であった。架橋度 1% の PS<sub>t</sub> 粒子を用いた場合に粒子内全体に蛍光分子を拡散させた蛍光粒子が得られた。一方、架橋度 2% と 4% の PS<sub>t</sub> 粒子からは架橋粒子表面付近に存在する蛍光粒子が得られ、架橋粒子内部へ蛍光分子拡散は抑制されていた。PS<sub>t</sub> 粒子への溶媒分子と色素分子の拡散挙動は、膨潤過程の中では拡散させる分子の分子量に依存し、分子量が大きいほど拡散が遅い傾向にあった。架橋 PS<sub>t</sub> 微粒子の収縮後、微粒子表面や表面近傍に存在する色素分子の洗浄過程では、貧溶媒による 1~2 回の洗浄操作でほぼ除去され、貧溶媒による粒子内の色素分子の再拡散への影響は殆どないことが分かった。

(c) 種々の蛍光分子(ピレン、アントラセン、ピチオフェン誘導体)を導入しその物性について考察した。ピレン分子を含有した PS<sub>t</sub> 粒子では、ピレンの一分子導入と二分子(励起錯体形成)導入の PL スペクトルから、ピレン分子は PS<sub>t</sub> 粒子の収縮による影響を受けて一分子の再配向または二分子の再配列が起きることが示された。また、アントラセン含有 PS<sub>t</sub> 粒子では、アントラセン由来の燐光発光が室温では観測されなかったことから、熱的失活や溶存酸素による失活が起こっている。従って、PS<sub>t</sub> 粒子内部の微視的環境は流動性溶媒と類似した分子環境と予想された。

(d) ピレンやピチオフェン誘導体を内包させた PS<sub>t</sub> 粒子の蛍光スペクトル測定から、これらの色素分子は粒子内部に分子分散していると結論した。具体的には、ピレンエキシマー発光実験や二元系ピチオフェン誘導体を用いた Förster 型エネルギー移動実験から、色素分子間の相互作用を誘導するには、拡散させる蛍光分子の溶

液濃度を適切に調製することが重要であった。二元系ピチオフェン誘導体(Dye1, Dye2)を内包させた試料から FRET 効率を見積もった。

結論として、従来の重合可能な蛍光分子を含む蛍光性高分子粒子や架橋高分子の表面修飾による蛍光粒子の固定化法に対して、汎用性に富む画期的な手法への発展が期待される。

## 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 4 件)

1. M. Fujiki, K. Yoshida, N. Suzuki, N. A. A. Rahim, J. A. Jalil, Tempo-spatial chirogenesis. Limonene-induced mirror symmetry breaking of Si-Si bond polymers during aggregation in chiral fluidic media, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2016, **331**, 120-129 (DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.01.027>) (査読あり)。

2. M. Fujiki, Y. Donguri, Y. Zhao, A. Nakao, N. Suzuki, K. Yoshida, W. Zhang. Photon magic: chiroptical polarisation, depolarisation, inversion, retention and switching of non-photochromic light-emitting polymers in optofluidic medium, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 1627-1638 (DOI: 10.1039/c4py01337a) (査読あり)。

3. M. Fujiki, Supramolecular Chirality: Solvent Chirality Transfer in Molecular Chemistry and Polymer Chemistry, *Symmetry* 2014, **6**, 677-703 (doi:10.3390/sym6030677) (査読あり)。

4. L. Wang, N. Suzuki, J. Liu, T. Matsuda, N. A. A. Rahim, W. Zhang, M. Fujiki, Z. Zhang, N. Zhou, X. Zhu. Limonene induced chiroptical generation and inversion during aggregation of achiral polyfluorene analogs: structure-dependence and mechanism. *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 5920-5927 (DOI: 10.1039/c4py00865k) (査読あり)。

[学会発表] (計 4 件)

1. 長井俊樹、西岡義仁、藤木道也、ジビニルベンゼン架橋ポリスチレン粒子の内部架橋構造の同定、第62回高分子研究発表会 2016年7月15日 (兵庫県民会館(兵庫県神戸市))。

2. 西岡義仁、藤木道也、1Pc073 高分子微粒子の膨潤効果を用いた蛍光微粒子の作製とその発光

特性, 第63回高分子討論会, 2014年9月24日 (長崎大学(長崎県長崎市)).

3. 西岡義仁、藤木道也, Pa-54 ポリスチレンの膨潤-脱膨潤効果を利用した蛍光性微粒子の作製と発光特性, 第60回高分子研究発表会 2014年7月25日(兵庫県民会館(兵庫県神戸市))

4. 西岡義仁、藤木道也, 1Pe083 チオフェン系蛍光色素を内包したポリスチレン微粒子の発光特性、第63回高分子学会年次大会, 2014年5月28日(名古屋国際センター(愛知県名古屋市)).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○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://mswebs.naist.jp/LABs/fujiki/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤木道也 (FUJIKI, Michiya)  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授  
研究者番号：00346313

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：