

選択的相互作用により駆動する 固体発光ポリマーシステム

産業技術総合研究所 健康医工学研究部門
ナノバイオデバイス研究グループ
研究員 南木 創

令和 2年 9月 10日

本日の発表内容

【新技術の概要】

異種ポリマー間にはたらく選択的な相互作用を活用することで、容易に調製可能な固体発光(蛍光)システムを実現



【新技術の特徴】

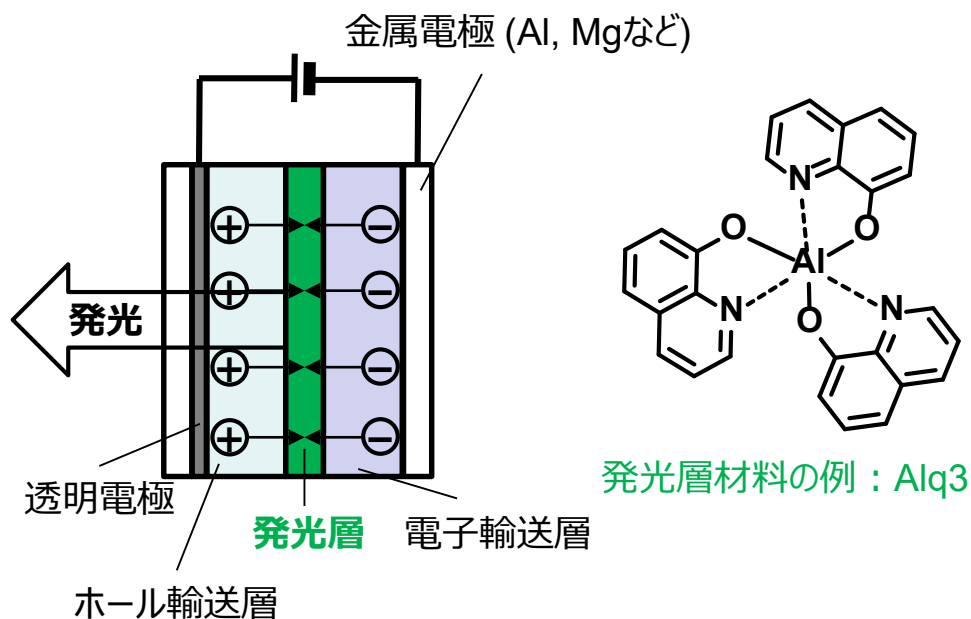
- ・ オンサイトで利用可能な発光フィルム型センサとして機能
- ・ ポリマーの組み合わせにより任意の機能調節が可能

【想定される用途】

オンサイト分析用センサ、有機電界発光デバイスのセンサ化など

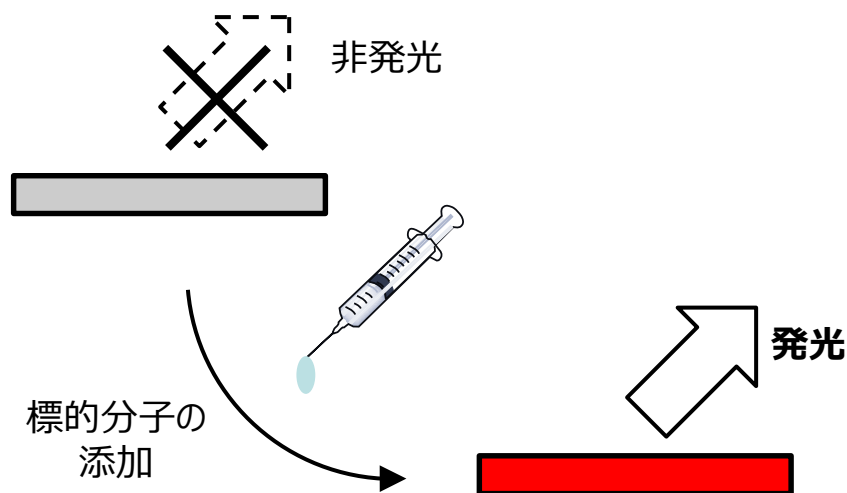
技術分野の背景(1)

有機発光ダイオード



応用: 高コントラスト・低消費電力なディスプレイ

発光フィルムセンサ

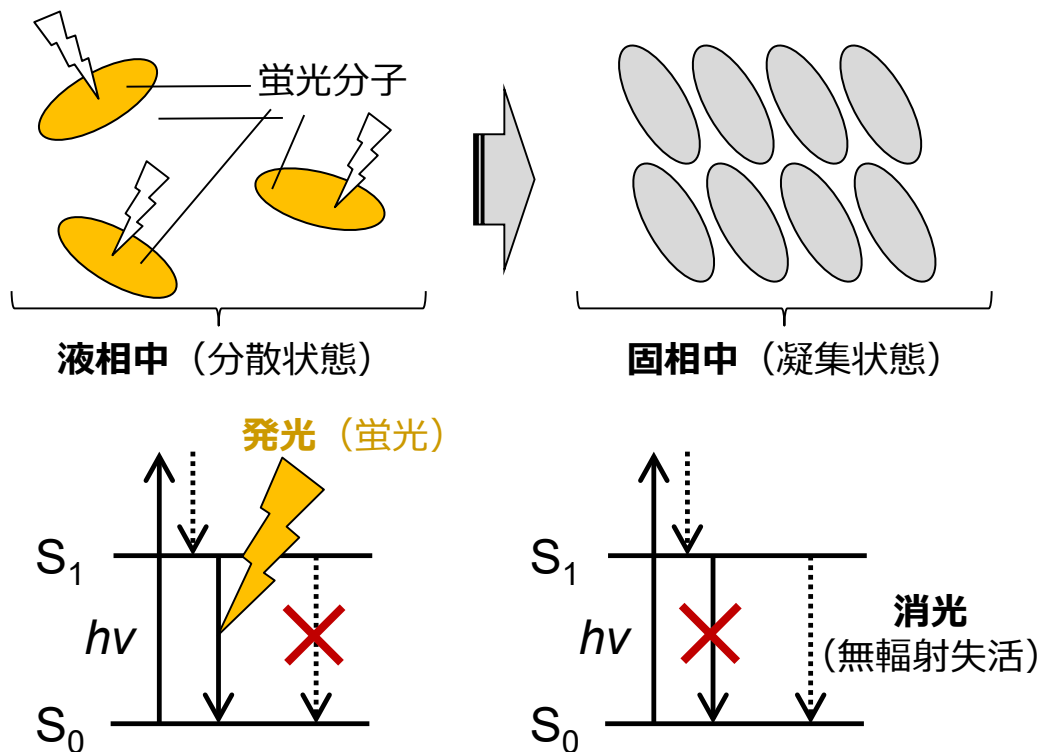


応用: オンサイトでの定量分析が可能なセンサ

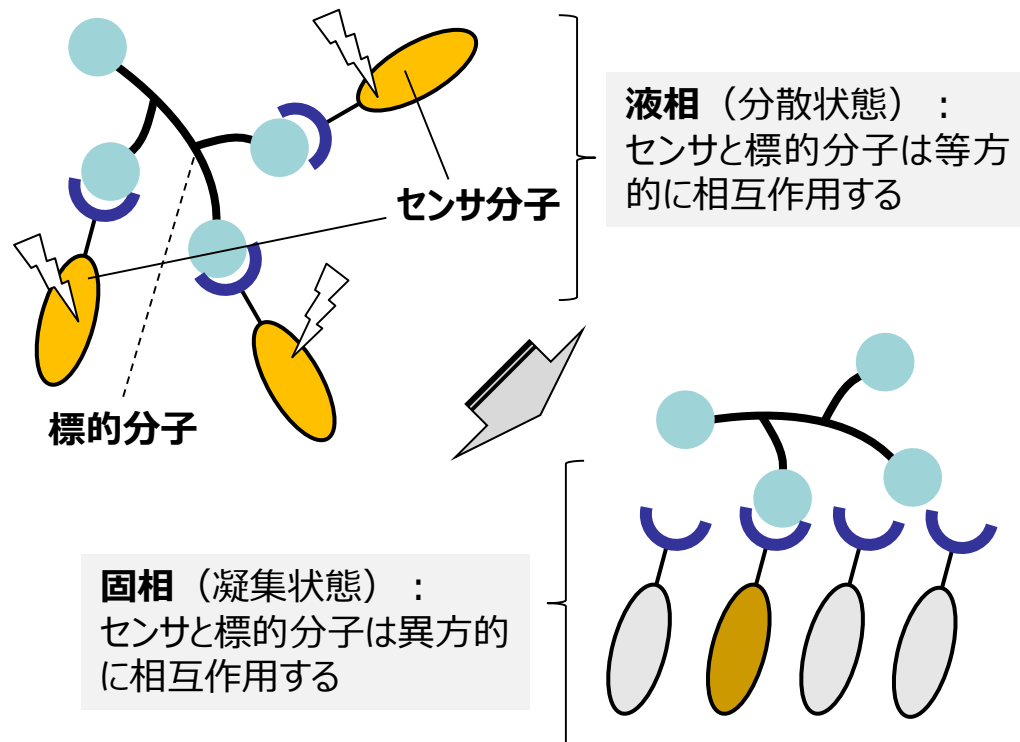
有機固体発光材料は様々な分子デバイスの
基幹材料として用いられる

技術分野の背景(2)

凝集起因消光 (ACQ)



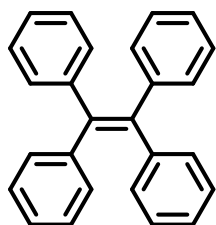
分子間相互作用の低下



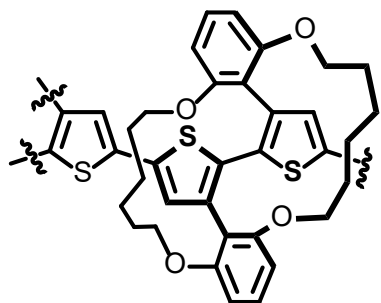
π 共役分子は液相でみられる発光(蛍光)特性・分子検出能を固相中で保持することが難しい

技術分野の背景(3)

凝集誘起発光機構(AIE)・ 被覆型分子ワイヤ(IMW)

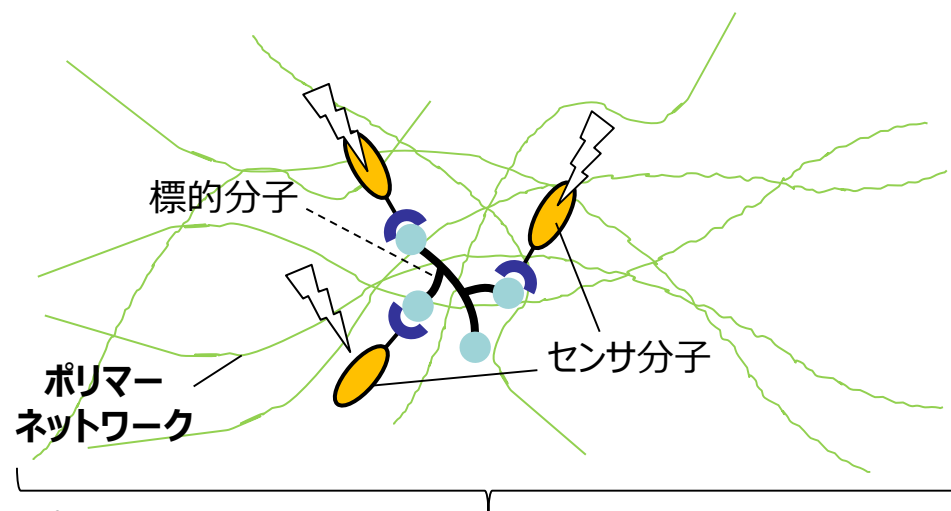


AIE : 結晶化 (固相化) に伴い
分子内の回転運動が抑制される
ことによる発光増幅現象



IMW : π 共役骨格を非共役性の
分子構造で被覆することで、分子
近接に伴う無輻射失活を抑制

ポリマーマトリクス中への センサ分子の分散担持法



ポリマーマトリクス :
センサ分子を希薄条件 (分散状態) で担持させること
で、液相中と近似したセンサ機能が発現

固相中での π 共役分子の機能発現には
特異な分子設計・材料戦略を要する

従来技術の問題点

- AIEやIMWのように、固体発光を実現する分子設計・調製技術は煩雑であり、液相で機能する分子をそのまま流用することは困難。
- 固体発光材料は凝集状態の精密な制御が求められることから、ガス分子検出など特定の刺激応答機能を付与するに留まってきた。
- 一般的な発光材料も希薄濃度でマトリクスに担持することで固体センサとして用いられるが、選択性・発光効率などは低下してしまう。

新技術の特徴・従来技術との比較

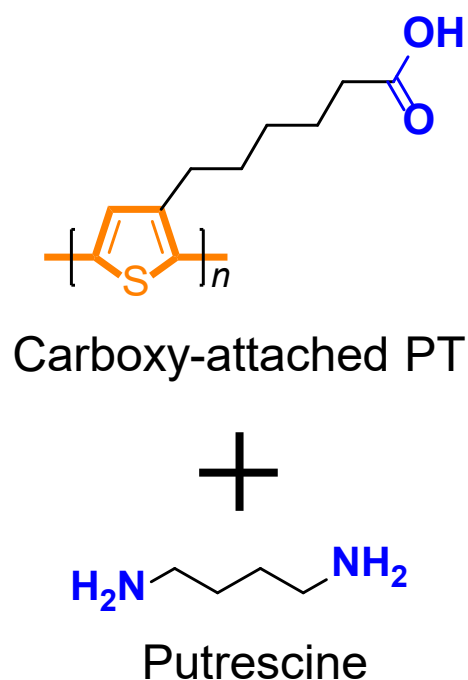
- 発光ポリマーは化学センサの基盤材料として魅力的であるが、強い凝集起因消光性のため、固体センサへの展開には煩雑な分子設計・合成を要する(例:IMWなど)。また、殆どが気相中での分子検出に限定されている。
- **【新技術】**: 役割の異なるポリマーの複合化に着目することで、様々に展開可能な固体発光システム・センサの構築に成功した。

新技術の特徴・従来技術との比較

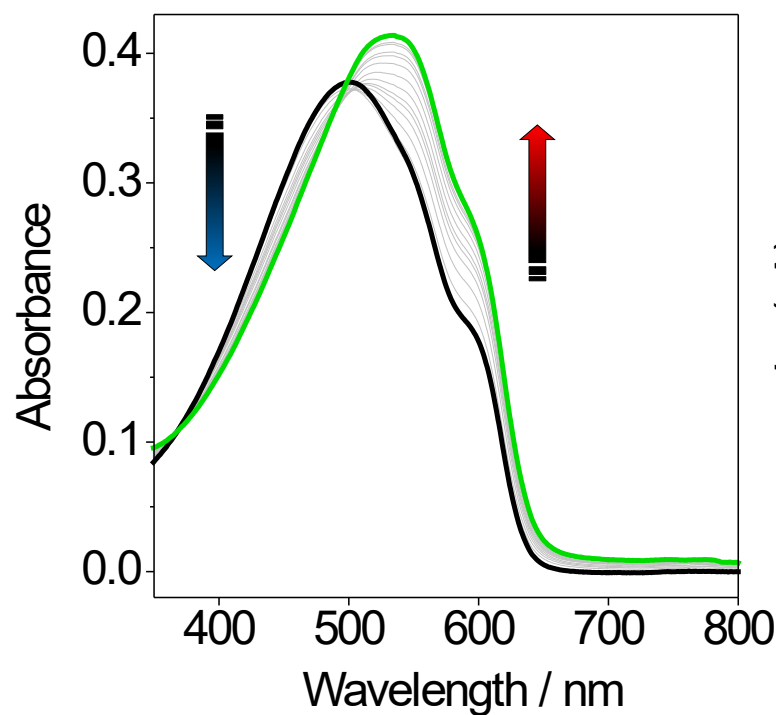
	分子設計の 自由度	センサの 応答原理	検出可能な 主な分子種	溶解性 (溶液プロセスへの 適合性)
低分子結晶 (AIE)	△ (AIEを示すπ共 役骨格に限定)	固相中での 結晶状態変化	ガス分子	○
高分子ワイヤ (IMW)	× (主鎖を完全に 被覆する立体側 鎖が必要)	分子内電子移動	ガス分子	×
新技術 (本手法)	○ (汎用的なポリ マー骨格を適用 可能)	固相中での会合 状態変化、分子 内電子移動	(ガス分子)、 液相中分子	○ (異種ポリマーに 対する共溶媒が 必要)

新技術のもととなる研究成果

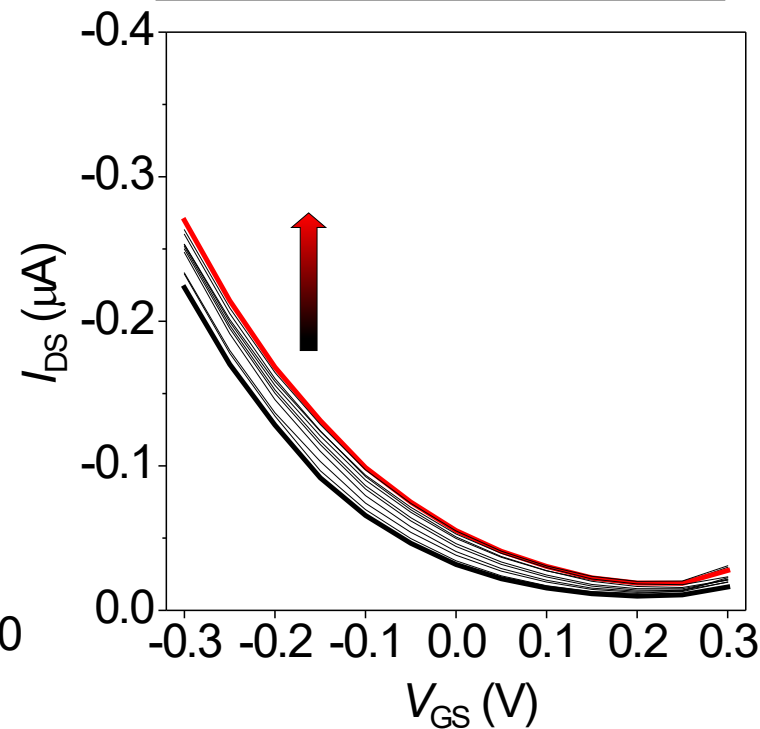
分子認識部位を側鎖に擁する π 共役ポリマーは、液相・固相の両相において、その分子認識能に応じた振る舞いをみせる。



液相中での光応答



固相上での電気応答



ポリマーと選択的に相互作用する分散剤を複合化させることで、 π 共役系の会合(=無輻射失活)を抑制可能と考えた

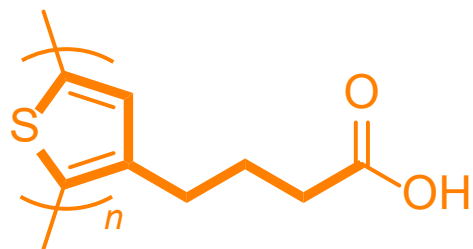
解決方法(新技術の概要)



異種ポリマー間にはたらく選択的な相互作用を活用することで、容易に調製可能な固体発光(蛍光)システムを実現

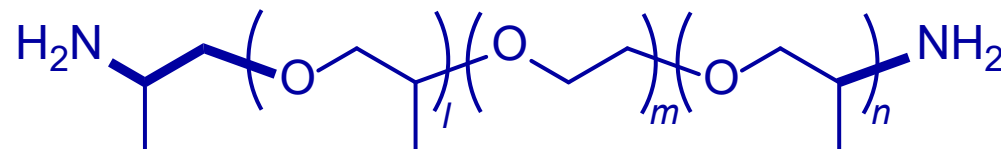
液相でみられるπ共役ポリマーの機能性(発光特性、分子認識能)を損なうことなく固相化可能な、新たなシステム構築法の提案

モデル材料を用いた新技術の実証



Carboxy-attached PT
(M_w : 20k)

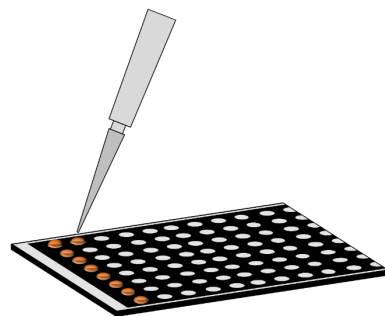
光センサユニット



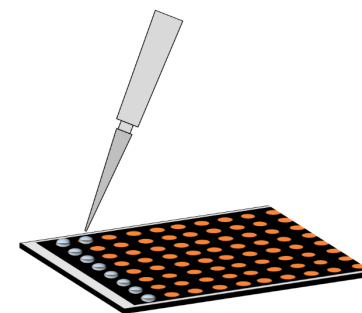
Bis-iPA-PEG (M_w : 2k)

会合制御ユニット

ポリマー混合溶液
の調製 (共溶
媒: DMSO)



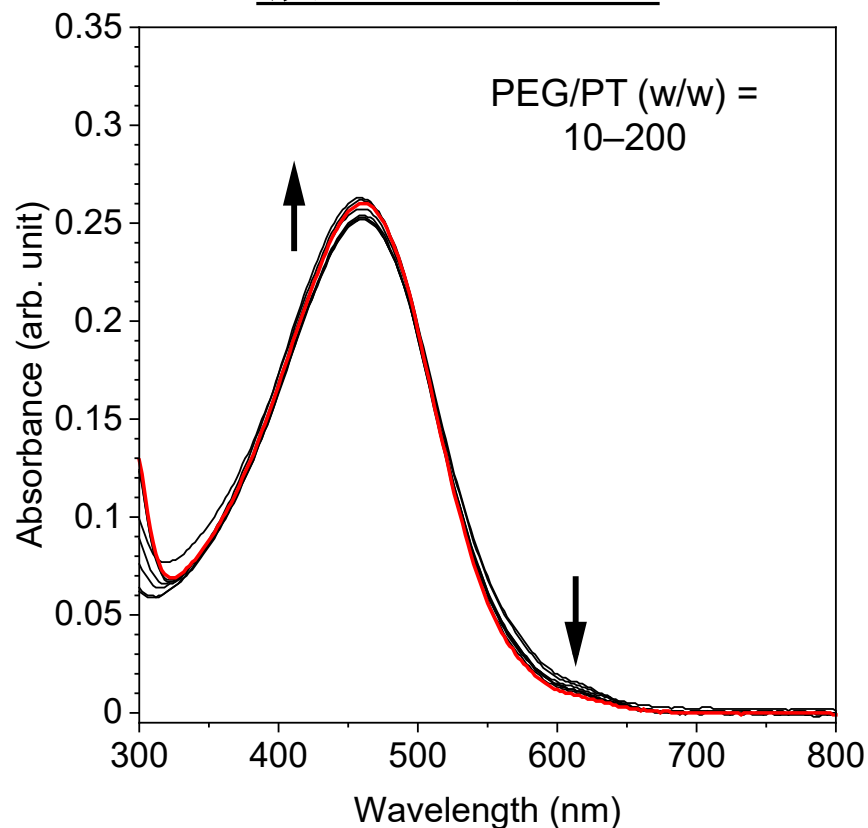
マイクロウェルへのスポットティング
(フィルム調製)



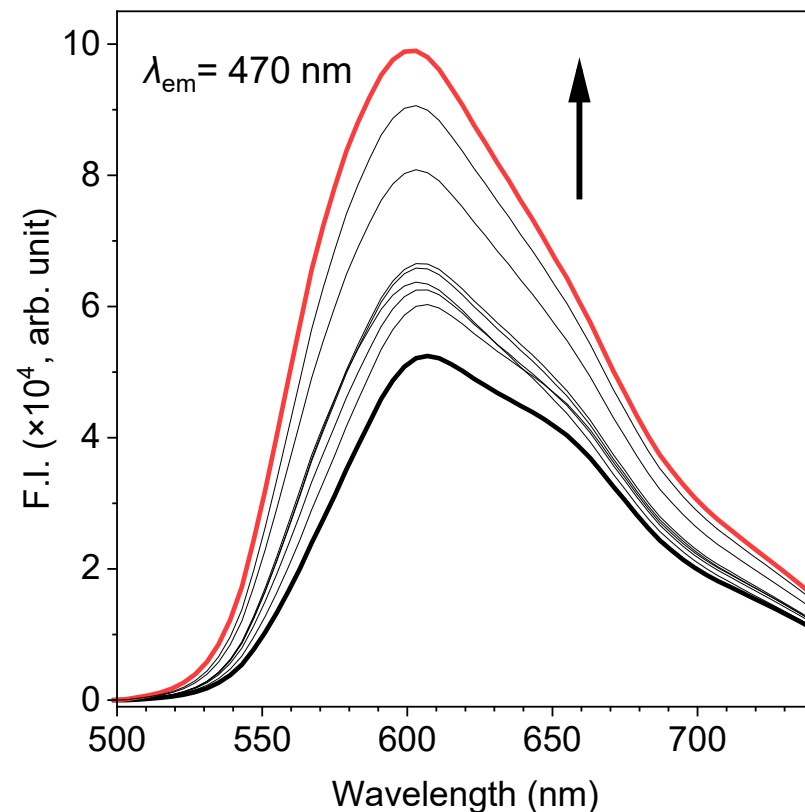
標的分子のスポットティング
(センサ応用)

溶液(DMSO)中でのスペクトル変化

吸収スペクトル



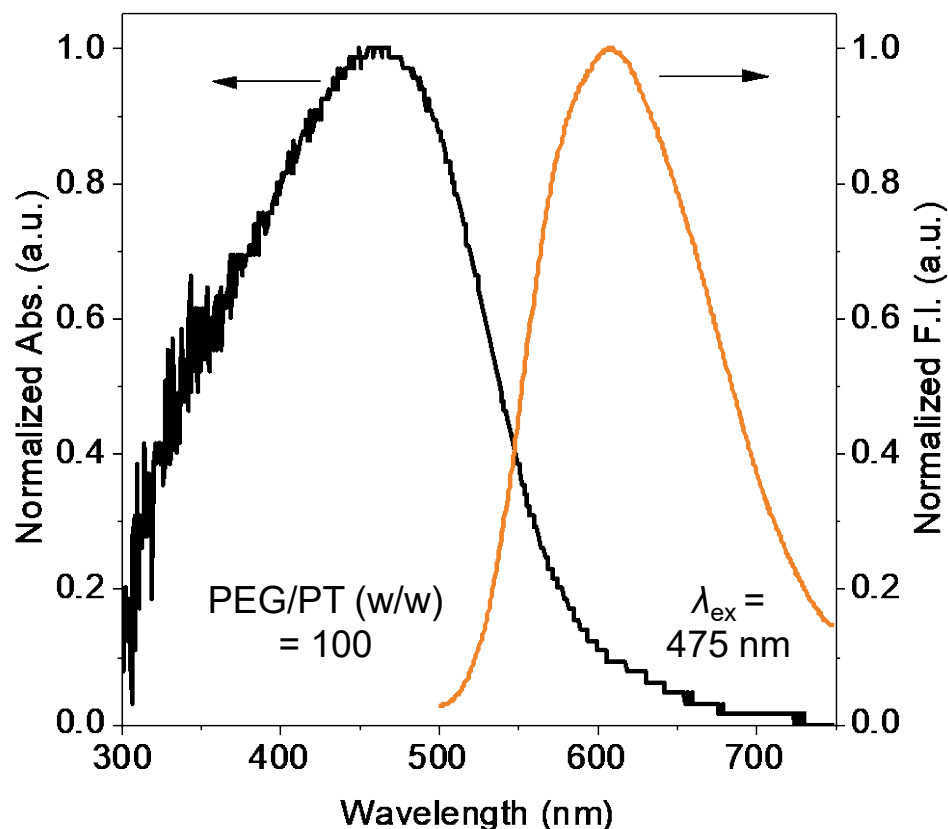
蛍光スペクトル



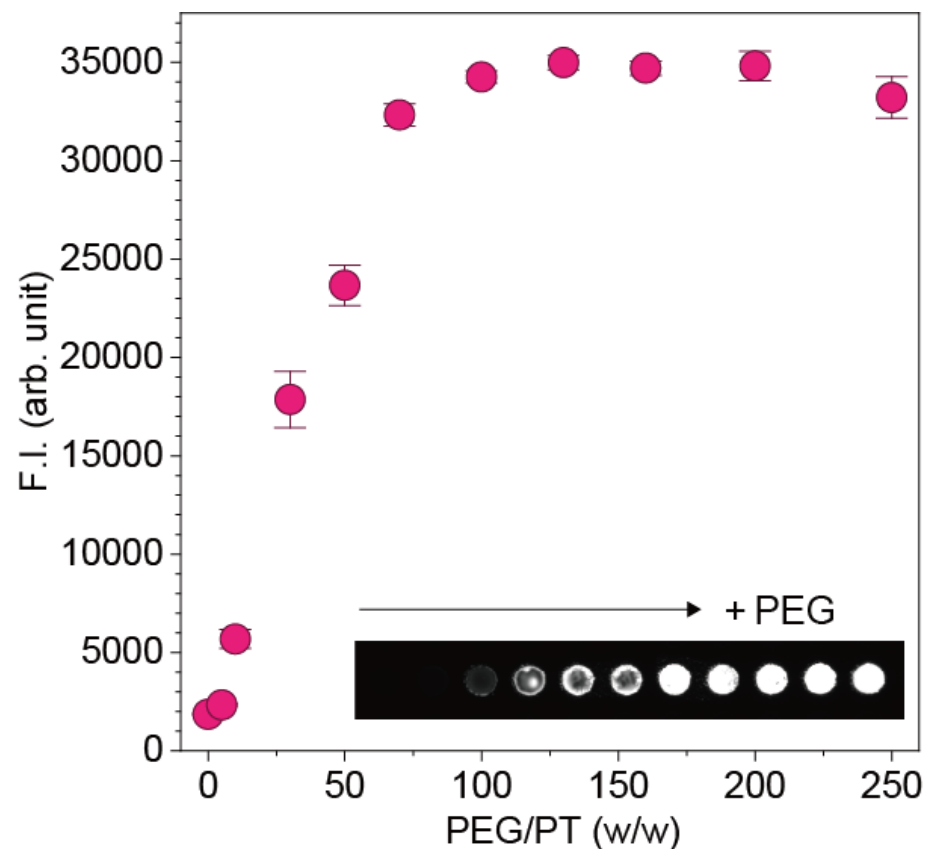
Bis-iPA-PEGの添加濃度の増大に伴う
溶液中でのPT分散性の向上を示唆

固体(フィルム)発光能の検証(1)

吸収・蛍光スペクトル

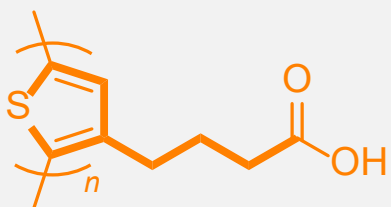


蛍光強度のBis-iPA-PEG濃度依存性



Bis-iPA-PEGの添加・複合化により、
固相状態においても蛍光発光能が保持された

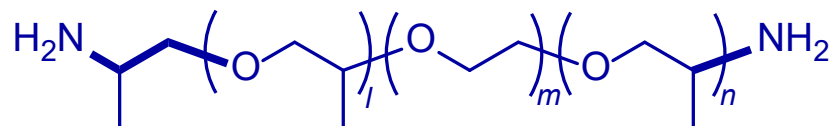
固体(フィルム)発光能の検証(2)



Carboxy-attached PT
(M_w : 20k)

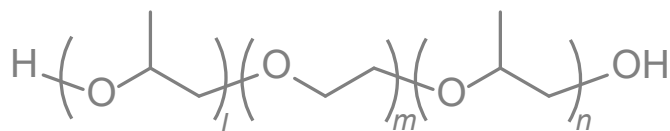
固体蛍光のPEG末端構造依存性

+



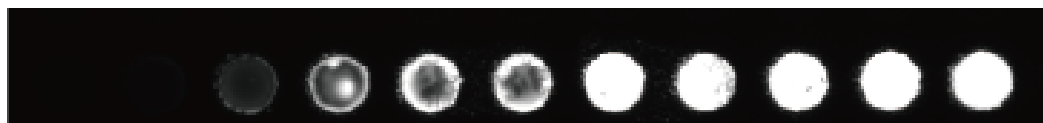
Bis-iPA-PEG (M_w : 2k)

or



PEG (M_w : 2k)

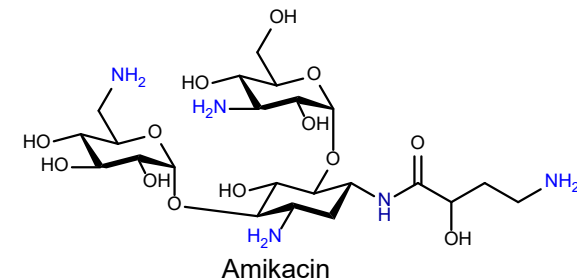
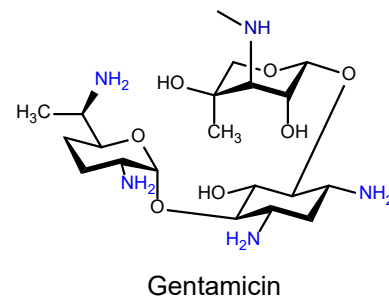
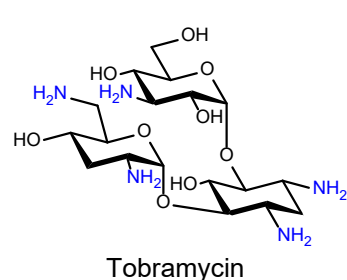
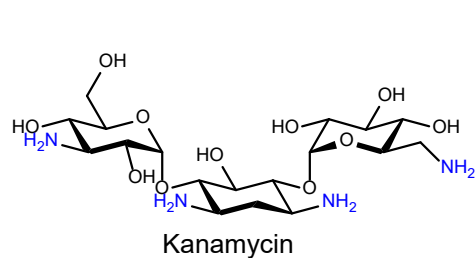
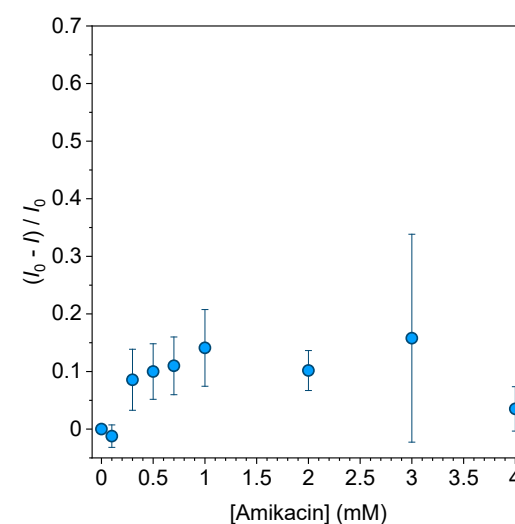
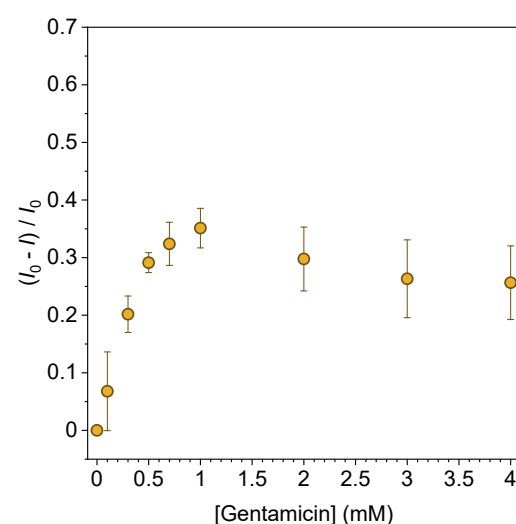
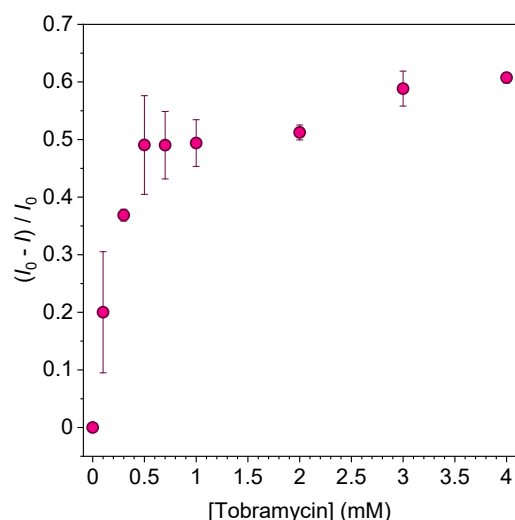
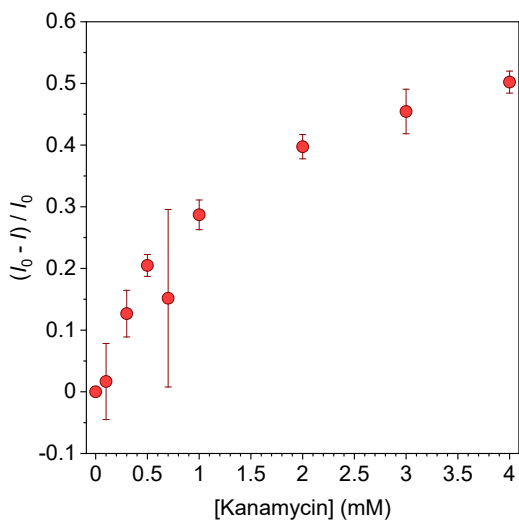
—————▶ + PEG



当該システムの固体発光能が、ポリマー間の
選択的相互作用に由来していることを確認

フィルムセンサへの応用例

アミノグリコシド系抗生物質への発光(蛍光)応答



フィルム中において光センサユニットの立体的な分子認識能が保持されていることを示唆

新技術による発光フィルムの特徴

- 特殊な分子設計を経ることなく、異種ポリマーを混合するだけで発光フィルムを調製可能
- オンサイトで利用可能な発光フィルム型センサとして機能
- ポリマーの組み合わせにより任意の機能調節が可能

想定される用途

- オンサイトでの定量分析を実現する発光センサデバイス
- 電界発光デバイスのセンサ化を実現する刺激応答性材料としての展開
- 面発光性を活かした分子イメージング技術への展開

実用化に向けた課題

- 調製したフィルムを長期間保存するには、機械的強度の向上が必要（会合制御ユニットの立体構造・分子量を検討中）。
- より広範な分析ニーズに対応するため、分子認識部位の多様化が必要。
- 自発光型センサへの展開に向け、電界発光デバイスへの実装が必要（検討中）。

企業への期待

- 電界発光デバイス（電気化学発光セルなど）への実装について、自発光センサを見据えた共同開発を希望。
- 面発光性を活かしたイメージングなど、従来は実現できなかった分析ニーズを持つ企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 高分子複合体および発光フィルム
- 出願番号 : 特願2019-139356
- 出願人 : 産業技術総合研究所
- 発明者 : 南木 創、栗田 僚二

お問い合わせ先

**産業技術総合研究所 生命工学領域
イノベーションコーディネーター**

TEL 029 - 862 - 6032

FAX 029 - 862 - 6048

e-mail life-liaison-ml@aist.go.jp