

水/THF 混合溶媒中への疎水性有機発光分子の分散挙動の研究

Study on the dispersion behavior of hydrophobic organic luminescent molecules in water/THF mixtures

辻 勇人¹⁾、江川泰暢¹⁾、瀬戸秀紀²⁾

Hayato TSUJI, Yasunobu EGAWA, Hideki SETO

¹⁾ 神奈川大学、²⁾ 高エネルギー加速器研究機構

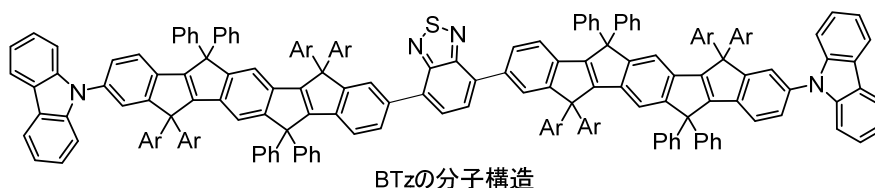
(概要)

水/THF 混合溶媒中において発光性有機分子 BTz が形成する凝集体についての研究を行った。水の混合比が少ない溶媒中では、BTz が THF に溶媒和された loose な凝集体を形成するのに対し、水の混合比が増えると BTz が密に詰まった tight な凝集体を形成することが示唆された。この挙動は水の混合比の変化に伴う発光挙動の変化とも一致している。混合溶媒におけるナノ構造形成の一般論の導出や、水-両親媒性有機溶媒-疎水性分子間の分子スケールでの相互作用や界面構造の解明が今度の課題である。

キーワード：水、テトラヒドロフラン (THF)、疎水性発光分子、凝集体

1. 目的

テトラヒドロフラン (THF) は水と任意の割合で混和する有機溶媒の 1 つであり、水/THF 混合溶媒中において、ある種の疎水性有機分子が界面活性剤を用いることなく、安定に分散するナノ凝集体を形成することが知られている。この性質を利用して、水/THF 中における発光分子の凝集に誘起される蛍光の増強現象 (AIE) や消光 (ACQ) などの顕著な発光挙動の変化を示すものが知られている。また、水存在下における疎水性分子の分散・溶解挙動を利用する他の例としては、バイオイメージング、光線療法、ドラッグデリバリーシステム (DDS) などがあり、疎水性分子の水/THF 混合溶媒中における凝集体の形成ならびに分散挙動は材料科学から生命科学に亘る広い分野における学術的・応用的重要性を有する。一方で、このような凝集体の構造については、様々なモデルが提唱されており、その構造の全貌については未だ解明されていないのが現状である。本研究では、水/THF 中混合溶媒中において、下図に示した独自開発の発光分子 BTz [1] が比較的安定な凝集体を形成することから、この性質を利用して、様々な混合比における BTz の凝集体の構造解析を行うこととした。



2. 方法

本実験では BTz を、水/THF および各重水素化体の混合溶媒に分散させた溶液の SANS 測定を行った。試料としては、重水/THF、重水/重水素化 THF、軽水/重水素化 THF それぞれの混合溶媒に 0.01wt% の BTz を含む溶液を用いた。水/THF の組成としては、80 v/v% から 30 v/v% までの範囲において 10 v/v% おきのものを用意し、溶媒の混合比の変化による凝集体形成挙動の変化を観測した。カメラ長は 4 m と 10 m を用いた。

3. 結果及び考察

図 1 にカメラ長 10 m、測定温度 25 °C における測定結果 ($\log q^2$ プロット) ならびに Guiner 近似を用いた

凝集体の解析結果を示す。いずれの溶媒系においても、水/THF が 30 v/v%において 100 nm 程度の凝集体を形成し、水の割合が増えるにつれて凝集体のサイズが減少するという傾向が観測された。発光分子が水/THF 中において顕著な発光挙動の変化を示す領域は、一般的に水が 70-80 v/v%以上であることから、このあたりの混合比領域において分子が凝集すると考えられていた。今回の結果は、水の混合比が遙かに少ない領域においても既に凝集体が形成されていることを示唆している。

また、軽 THF と重 THF を用いた際のサイズの相違は、水の混合比が少ない領域 (30 v/v%程度) で顕著であり、水の混合比が増えると同程度になることが読み取れる。これは、水の混合比が少ない領域では、THF 分子が蛍光分子を溶媒和して、蛍光分子が疎に分布する” loose” な凝集体を形成していることを示すと考えられる。一方で、水の混合比が増加して水が 70-80 v/v%程度に至ると、蛍光分子まわりの THF が脱溶媒和し、蛍光分子間が密に集合した” tight” な凝集体を形成するものと考えられる。このような水の混合比の変化に伴う凝集体構造の変化は ACQ や AIE の発現メカニズムとも一致している。すなわち、loose な凝集体では THF の溶媒和によって蛍光分子同士の直接的な相互作用が抑制されるために消光を示さないが、tight な凝集体では蛍光分子間の相互作用が起こることで ACQ が発現する。また、AIE を示す色素に対しては、loose な凝集体中では発光分子の分子内回転などの運動が許容されているのに対して、tight な凝集体では色素分子が密に詰まり分子内運動が抑制されることで AIE を示すに至ると説明できる。

今回得られた水-THF 中における疎水性分子の挙動に関する知見と、実験者の一人が以前に水/3-メチルピリジン混合溶液中に拮抗的塩を加えた時にできるナノ構造に関する研究[2]から得られた知見を併せることで、混合溶媒におけるナノ構造形成の一般論を導くことが今後の課題の1つである。また、local な不均一性や混合比依存性を利用して、マイクロ結晶作製技術等への応用も期待されることから、疎水性分子と両親媒性有機溶媒、さらには水との分子スケールでの相互作用や界面構造の解明のためのアプローチも今後行っていきたい。

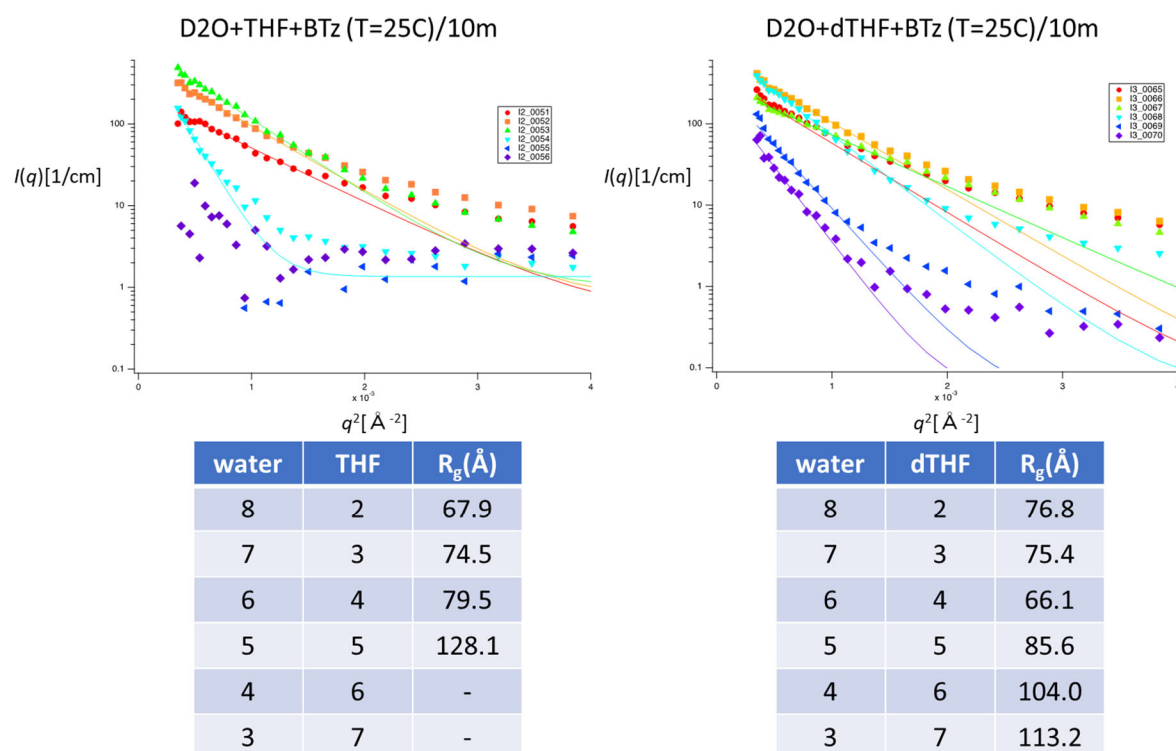


図1 疎水性有機発光分子 BTz の水/THF 混合溶媒中における SANS の測定および解析結果 (点: 実測値、線: Guiner 近似によるプロット)

4. 引用(参照)文献等

- [1] T. Inoue *et al.*, *RSC Adv.* 6008-6013 (2021).
 [2] K. Sadakane *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 167803 (2009).