

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05660

研究課題名(和文)電気化学反応による円偏光発光スイッチングが可能な光電気機能性ポリマー複合体

研究課題名(英文) Photofunctional polymeric material enabling control of circularly polarized luminescence through electrochemical redox reaction

研究代表者

中村 一希 (Nakamura, Kazuki)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：00554320

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：外部刺激によって円偏光発光(CPL)をスイッチングする光機能性材料は、種々のキロプティカル技術への応用が期待されている。本研究では、CPLを電気化学反応によって制御可能な光電子機能性複合材料の創製を目的とした。キラルなEu(III)錯体とエレクトロクロミズム(EC)を示すピオロゲン誘導体の混合溶液中において、ピオロゲンのエレクトロクロミック反応に誘起されてEu(III)錯体からのCPLを含む赤色発光が制御できることを明らかとした。また、キラルなEu(III)錯体への配位部位を有する新規ピオロゲン誘導体を導入することで、電気化学反応によるCPL制御の効率化が見られた。

研究成果の概要(英文)：Photofunctional materials which show switching of circular polarized luminescence (CPL) by external stimuli are expected for applying as various chiroptical materials. In this study, we tried to create novel functional composite material enabling CPL modulation through electrochemical reactions.

By using chiral Eu(III) complex and electrochromic viologen molecule, red CPL from the Eu(III) complex was modulated via electrochemical coloration of viologen molecule. Moreover, effective CPL modulation was successfully demonstrated by introducing viologen derivative with coordination moiety for interacting to Eu(III) ion.

研究分野：機能性発光材料，電気化学，光化学，希土類錯体化学

キーワード：希土類錯体 円偏光発光 エレクトロフルオロクロミズム エレクトロクロミズム

## 1. 研究開始当初の背景

円偏光発光 (Circularly Polarized Luminescence: CPL) を示すキラル発光材料は、3D ディスプレイ用の円偏光光源やキラルセンサー、セキュリティペイント、量子情報通信といったキロプティカル技術への展開が可能な光情報機能材料として期待が寄せられている。現在実用化されている円偏光光源のほとんどはフィルターなどの光学素子を用いて円偏光の生成と制御を行っているが、集積化へ向けた光源の微細化や簡便な偏光制御の実現は困難なため、光学素子を用いない円偏光発光素子の開発が盛んに行われている。その代表例は、スピン軌道相互作用を用いたスピン LED やキラル発光トランジスタ、らせん構造を有する物質を利用した有機 EL などである。しかしながら、前者では磁場や数 10 K の極低温が必要で、後者では円偏光キラリティーを外部刺激により制御出来ないなど、簡便な円偏光キラリティー制御の点で原理的な問題を抱えている。このような観点から、外部刺激によって CPL のスイッチング可能とする新規光機能性材料が重要な研究ターゲットとなっている。これまで、溶媒極性変化やイオン添加、光異性化反応、超分子形成等によって引き起こされる分子構造や会合状態・結晶状態の変化によって CPL 特性を変化させる材料が報告されているが、素子化に有利である電場や電気化学反応による CPL 反転の報告例はなされていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、電圧の印加により円偏光発光キラリティーの制御が可能な光機能性複合体の創製を目的とする。互いに円偏光発光のキラリティーが異なる 2 種の光電気機能性材料を、空間的に分離させて複合化し、円偏光発光キラリティーの異なる 2 種の部位を有する複合体を創製する。複合体からの左右どちらかの円偏光発光を、電気化学的な発光制御「エレクトロフルオロクロミズム」によって選択的に消光することで、円偏光発光キラリティーの制御を目指した。

## 3. 研究の方法

本研究では、発光材料としてキラルな配位子を有するユウロピウム [3-(トリフルオロメチルヒドロキシメチレン)-(+)-カンホラート][Eu(D-facam)<sub>3</sub>, Eu(III)錯体]と、EC 材料として側鎖にホスホリル基を有する 1-(2-(ジエトキシホスホリル)エチル)-1'-ヘプチル-4,4'-ビピリジニウムジプロミド (DEPOHV<sup>2+</sup>) を合成し用いた (図 1)。これらの材料を用いて、まず 4 種の溶液調製を行った。支持電解質として過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムを 200 mmol/L となるように炭酸プロピレンに溶解させ、ブランク溶液とした。ブランク溶液に Eu(D-facam)<sub>3</sub> を 2 mmol/L となるように溶解させ溶液 とした。またブランク溶液および溶液 にそれぞれ DEPOHV<sup>2+</sup>

を 2 mmol/L となるように溶解させることで溶液、 を調製した。

次に、これら 4 種の溶液に対して、作用極に ITO ガラス、対極に白金線、参照電極に Ag/AgCl を用いることで 3 極セルをそれぞれ構築した。この 3 極セルを用いて -1.1~0.8 V の電位範囲でサイクリックボルタンメトリ

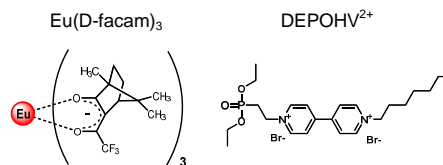


図 1 Eu(III)錯体と EC 分子の構造

- (CV)測定を行い、その際の波長 612 nm における吸光度変化を測定した。また溶液、 に対して、DEPOHV<sup>2+</sup>の一電子還元電位(-0.5 V)および二電子還元電位(-0.9 V)印加時における吸収スペクトルおよび CD スペクトル測定を行った。

溶液 ~ に対しては、75 μm のスペーサーを用いて 2 枚の ITO ガラスで挟み込み、2 極型素子 ~ をそれぞれ構築した。素子 ~ に対して、DEPOHV<sup>2+</sup>の着色電圧(-1.8 V / 50 s)電圧印加前後における吸収スペクトル測定、発光スペクトル測定(励起波長 340 nm)および CPL スペクトル測定(励起波長 365 nm)を行った。

## 4. 研究成果

### 4.1 Eu(D-facam)<sub>3</sub> および DEPOHV<sup>2+</sup>の電気化学特性

DEPOHV<sup>2+</sup>は側鎖に電気陰性度の大きなホスホリル基を有するために、正の電荷を帯びる Eu(III)イオンとの配位が期待できる。しかし、ニュートラル状態の DEPOHV<sup>2+</sup>は分子全体として正の電荷を帯びているために、Eu(III)イオンと静電的に反発してしまうと考えられる。そこで電気化学的に DEPOHV<sup>2+</sup>の電荷を制御し、DEPOHV<sup>2+</sup>を Eu(III)イオンに配位させることができれば、Eu(III)錯体と DEPOHV<sup>2+</sup>間の相互作用により、DEPOHV<sup>2+</sup>の着色帯に誘起 CD といった機能性を発現することができると考えられる。

はじめに、Eu(III)錯体および DEPOHV<sup>2+</sup>の電気化学特性を評価した図 2 にブランク溶液および溶液 ~ の CV 測定結果とその際の波長 612 nm における吸光度変化を示す。溶液 ~ の結果より、ブランク溶液と同様の電流値であったことから、Eu(III)錯体はこの電位範囲において酸化還元反応を示さないことが明らかとなった。また溶液、 とともに、負電位方向の掃引において -0.47 V と -0.86 V 付近にそれぞれ DEPOHV<sup>2+</sup>の一電子還元および二電子還元起因する電流ピークが観察され、それに伴い吸光度が増加した。また正電位方向の掃引において、それぞれの還元電流ピークの対となる酸化電流ピークが -0.75 V と -0.35 V 付近に観察され、-0.50 V 付近から

吸光度が減少した。-0.75 V 付近の酸化電流に起因して吸光度の減少が生じないのは、バルク溶液にて二電子還元状態の DEPOHV からニュートラル状態の DEPOHV<sup>2+</sup>に電子移動が起こり、着色を示す DEPOHV<sup>•+</sup>が生成されるためと考えられる。溶液、 が同様な挙動を示したことから、DEPOHV<sup>2+</sup>は Eu(III) 錯体存在下にて良好な EC 反応を示すことが明らかとなった。

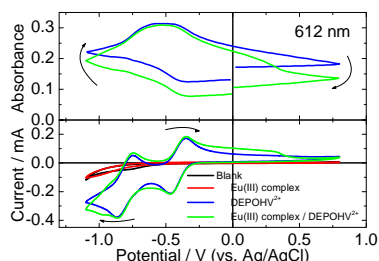


図2 溶液、 の CV 曲線(下)と 612 nm の吸光度変化

CV 測定の結果から、DEPOHV<sup>2+</sup>の一電子還元電位および二電子還元電位をそれぞれ-0.5 V、-0.9 V とし、一電子還元状態(DEPOHV<sup>•+</sup>)および二電子還元状態(DEPOHV)における着色特性および円偏光特性を評価した。

#### 4.2 DEPOHV 還元状態における光物理特性

図3に溶液、 の一電子還元電位(-0.5 V)印加前後における吸収スペクトル測定結果を示す。溶液、 とともに、電位未印加時では可視域に大きな吸収帯は持たず、セルは無色透明であった。一方-0.5 V 印加時では、DEPOHV<sup>2+</sup>の EC 反応に伴った波長 612 nm をピークとする新たな吸収帯が見られ、セルはシアンへ色調変化した。以上の結果から、DEPOHV<sup>2+</sup>は Eu(III) 錯体存在下において、一電子還元反応に伴う良好な着色特性を示すことが明らかとなった。

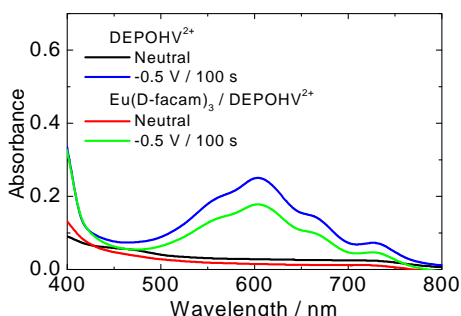


図3 溶液、 の電位印加前後の吸収スペクトル

DEPOHV<sup>2+</sup>の一電子還元状態において、Eu(III) 錯体によって誘起される円偏光特性を評価するために、溶液、 の-0.5 V 印加前後における CD スペクトルを測定した結果、電位未印加時において、波長 450 nm より短波長に配位子である D-facam の <sup>π</sup>-<sup>π</sup>\* 遷移に起因する正の CD シグナルが観察された。また波長 465 nm 付近に、Eu(III) イオンの <sup>7</sup>F<sub>0</sub> - <sup>5</sup>D<sub>2</sub>

遷移に起因する正負のコットン効果、波長 525 nm 付近に <sup>7</sup>F<sub>0</sub> - <sup>5</sup>D<sub>1</sub> 遷移に起因する負のコットン効果が観察された。また-0.5 V 印加時では、電位印加による CD スペクトルの大きな変化は観察されなかった。

次に、DEPOHV<sup>2+</sup>の一電子還元による CPL 制御を検討した。これまで用いてきた 3 極セルでは、バルク溶液の影響を強く受けるために、電極近傍における CPL 特性の変化を検討することができない。そのため発光特性を検討するには二極型素子を用いた。また二極型素子においては、DEPOHV<sup>2+</sup>の一電子還元電圧を -1.8 V とした。

図4に素子の電圧印加前後における発光スペクトル、図5に CPL スペクトル測定の結果をそれぞれ示す。電圧印加前では Eu(III) 錯体由来の波長 615 nm をピークとする赤色発光が観察され、Eu(III) イオンの <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>1</sub> 遷移に起因する波長 597 nm で負の、<sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 遷移に起因する波長 615 nm で正の CPL シグナルが観察された。一方、電圧印加時では発光が消光し、それに伴い CPL シグナルが観察されなくなった。

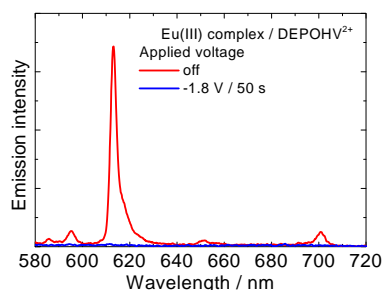


図4 溶液、 の電位印加前後の発光スペクトル

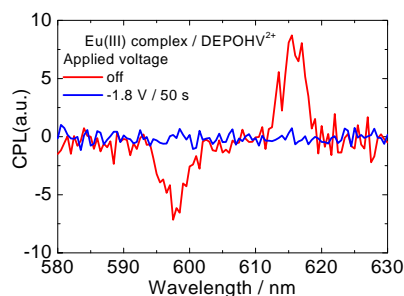


図5 溶液、 の電位印加前後の CPL スペクトル

以上の結果より、電気化学的な DEPOHV<sup>2+</sup>の一電子還元反応によって、Eu(III) 錯体の CPL を含む発光制御に成功した。キラリティーが異なる Eu(L-facam)<sub>3</sub> 錯体を用いた場合も CPL の制御が可能であることも確認されたため、今後はこれらの錯体を個別の電極へ固定化した電気化学素子を作成しどちらか一方の電極での還元反応を引き起こすことで、電気化学素子としての CPL シグナルのスイッチングの検証を行う予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

Kazuki Nakamura, Haruki Minami, Amika Sagara, Natsumi Itamoto, Norihisa Kobayashi, Enhanced red emissions of europium(III) chelates in DNA-CTMA complexes, Journal of Materials Chemistry C, 査読有, Vol. 6, No. 16, 2018, pp. 4516-4522.

DOI: 10.1039/c8tc00255j

Kenji Kanazawa, Yuta Komiya, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi, Red luminescence control of Eu(III) complexes by utilizing the multi-colored electrochromism of viologen derivatives, Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有, Vol. 19, No. 26, 2017, pp. 16979-16988

DOI: 10.1039/C6CP08528H

Kouki OGASAWARA, Kenji KANAZAWA, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi, Thermo-switchable Dual-mode Displaying Media Enabling Multi-color Control of Both Emission and Coloration, Journal of the Imaging Society of Japan, 査読有, Vol.55, No. 2, 2016, pp. 149-154.

<http://doi.org/10.11370/isj.55.143>

Kazuki Nakamura, Kenji KANAZAWA, Yuta KOMIYA, Norihisa Kobayashi, Electrochemical Modulation of Emission and Coloration by Using Luminescent Lanthanide(III) Complex and Viologen Derivatives via Intermolecular Energy Transfer, Journal of the Imaging Society of Japan, 査読有, Vol. 55, No. 2, 2016, pp. 184-193.

<http://doi.org/10.11370/isj.55.184>

Kenji KANAZAWA, Kazuki Nakamura, Norihisa KOBAYASHI, Electroswitchable optical device enabling both luminescence and coloration control consisted of fluoran dye and 1,4-benzoquinone, Solar Energy Materials and Solar Cells, 査読有, Vol. 145, 2016, pp. 42-53.

Kenji Kanazawa, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi, Electrochemical luminescence modulation in a Eu(III) complex-modified TiO<sub>2</sub> electrode, Journal of Materials Chemistry C, 査読有, Vol. 3, No. 27, 2015, pp. 7135-7142.

DOI: 10.1039/c4tc02996h

〔学会発表〕(計27件)

Kazuki Nakamura, Electrochemical control of optical properties of photo-functional materials(招待講演),

日本化学会第98春季年会, 2018年.

中村一希, 電気化学反応に基づく吸収・発光制御型調光デバイス(招待講演), 第65回応用物理学会春季学術講演会, 2018年.

Kazuki Nakamura, Electrochemical modulation of luminescence and coloration by using Eu(III) complex and electrochromic molecules, 錯体化学第67回討論会, 2017年.

Kazuki Nakamura, Kenji Kanazawa, Norihisa Kobayashi, Electrochemically Controllable Emission and Coloration Using Luminescent Europium(III) Complex and Electrochromic Viologen Derivatives(招待講演), 231st ECS Meeting, 2017年.

Kazuki Nakamura, Electrochemically triggered modulation of emission and coloration using fluoran derivatives (招待講演), 第97日本化学会春季年会, 2017年.

Kazuki Nakamura, Electrochemically Controlled Chromic and Fluorochromic Reaction in Single Fluoran(招待講演), The 1st International Workshop on Chromogenic Materials and Devices, 2017年.

Kazuki Nakamura, Kenji Kanazawa, Norihisa Kobayashi, Electrochemically Triggered Fluorescence and Coloration in Single Fluoran Molecule, The 23<sup>rd</sup> International Display Workshops, 2016年.

Kazuki Nakamura, Kenji Kanazawa, Norihisa Kobayashi, Electroswitchable Emission and Coloration Based on Single-Molecular Fluoran Derivatives, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science 2016, 2016年.

中村一希, 外部刺激によって発光・着色を協奏的に制御可能な機能性材料(招待講演), 第22回クロモジェニック研究会, 2016年.

中村一希・金澤賢司・小林範久, 発光性Eu(III)錯体とビオロゲン誘導体を担持した酸化チタン電極における電気化学的発光・発色制御, 2016年光化学討論会, 2016年.

Kazuki Nakamura, Yuta Komiya, Kenji Kanazawa, Norihisa Kobayashi, Electrochemical modulation of emission and coloration by using luminescent europium(III) complex and electrochromic viologen derivatives, The 12th International Meeting on Electrochromism, 2016年.

Kazuki Nakamura, Kenji Kanazawa, Yuta Komiya, Norihisa Kobayashi, Electrochemical modulation of

emission and coloration by using luminescent lanthanide(III) complex and viologen derivatives via intermolecular energy transfer, The 1st International Conference on Advanced Imaging, 2015 年.

Kazuki Nakamura, Kenji Kanazawa, Yuta Komiya, Norihisa Kobayashi, Electroswitchable emission and coloration using luminescent europium(III) complexes and electrochromic viologen derivatives, Rare Earths 2016, 2016 年.

Kazuki Nakamura, Kenji Kanazawa, Yuta Komiya Norihisa Kobayashi, Electrochemically-controlled photophysical properties of both emission and coloration by using luminescent lanthanide(III) complex and viologen derivatives, Pacificchem 2015, 2015 年.

Kazuki Nakamura, Kenji Kanazawa, Yuta Komiya, Norihisa Kobayashi, Electrochemical Modulation of Emission and Coloration by Novel Functional TiO<sub>2</sub> Electrode Having Covalently Connected Lanthanide(III) Complexes and Viologen Derivatives (招待講演), The 22nd International Display Workshops, 2015 年.

中村一希, 発光性金属錯体を用いた反射・発光型デュアルモード ディスプレイ素子 (招待講演), 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, 2015 年.

〔図書〕(計 1 件)

Kenji Kanazawa, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi, Springer, 2017. Control of Emission and Coloration in Electrochemical Systems and Its Applications, in Fabien Miomandre and Pierre Audebert (Eds.) Luminescence in Electrochemistry, Chap. 6, pp. 175-213.

〔産業財産権〕

取得状況 (計 3 件)

名称：表示装置  
発明者：小林範久, 中村一希, 渡邊雄一  
権利者：千葉大学  
種類：特許  
番号：特許第 5761673 号  
取得年月日：平成 27 年 6 月 19 日登録  
国内外の別：PCT 出願  
名称：表示装置  
発明者：小林範久, 中村一希, 渡邊雄一  
権利者：千葉大学  
種類：特許  
番号：特許第 6210500 号

取得年月日：平成 29 年 9 月 22 日登録  
国内外の別：国内  
名称：発光材料及びこれを用いた表示装置  
発明者：小林範久, 中村一希  
権利者：千葉大学  
種類：特許  
番号：特許第 6218291 号  
取得年月日：平成 29 年 10 月 6 日登録  
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等  
千葉大学大学院工学研究院  
小林・中村研究室ホームページ  
<http://photo-m.tp.chiba-u.jp/i-poly/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村一希 (NAKAMURA, Kazuki)  
千葉大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号：00554320

(2) 研究分担者

小林範久 (KOBAYASHI, Norihisa)  
千葉大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号：50195799