

アルキルアンモニウム塩との 複合化によるユーロピウム 錯体の赤色円偏光発光の 飛躍的増強



千葉大学
CHIBA UNIVERSITY

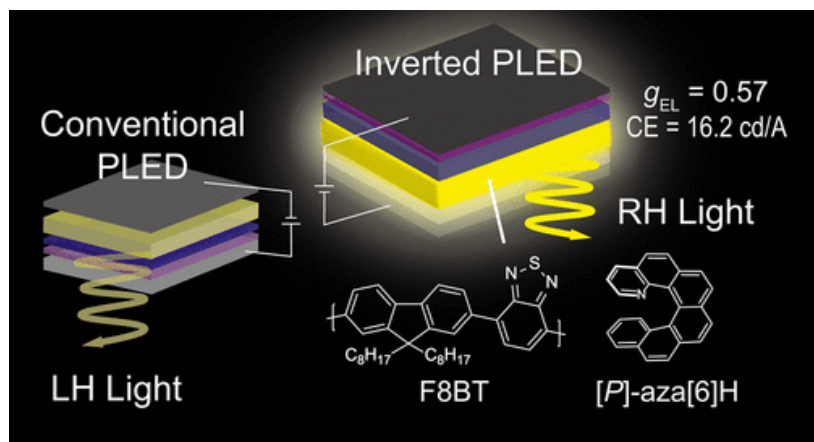
千葉大学大学院工学研究院 物質科学コース
准教授 中村一希



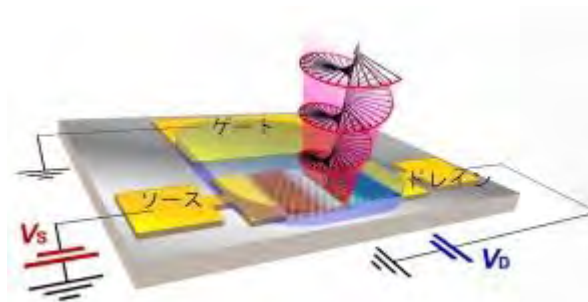
西千葉
キャンパス

様々な円偏光発光デバイス

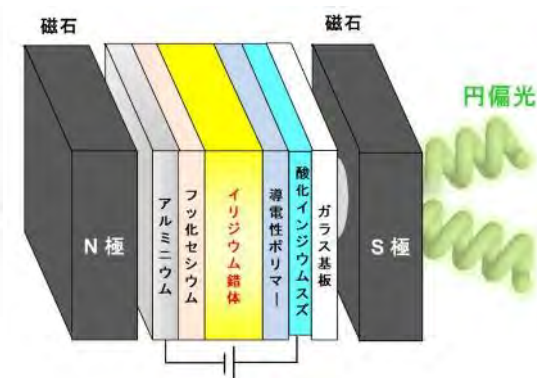
- OLED：円偏光発光素子として多数の研究
→ポリマー系OLEDにキラル添加剤を導入
- 磁場印加下のOLED
- 発光トランジスタ
- スピンLED



J. Campbell et.al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*
2020, 12, 35, 39471–39478.



東京大学プレスリリース
https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/ja/articles/a_00253.html

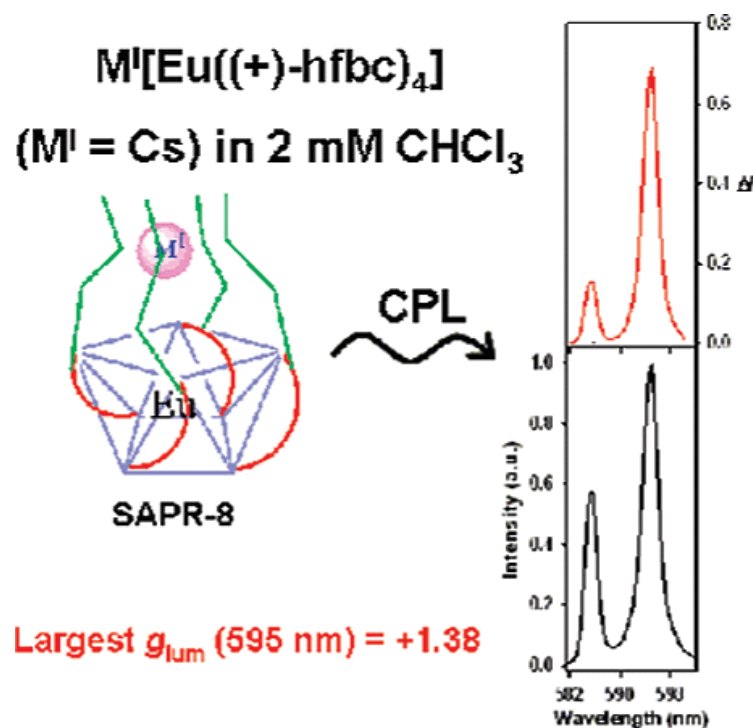


近畿大学NEWS RELEASE
2022.01.17
<https://www.kindai.ac.jp/news-pr/newsrelease/2022/01/034783.html>

希土類錯体による高強度円偏光発光

希土類錯体：

f-f遷移における磁気双極子モーメントの大きな寄与によって、有機物の100～1000倍大きな発光円偏光度を示す



S. Kaizaki et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 42, 13814–13815.

単分子として最高円偏光度：1.38

D_4 -symmetrical Circular Helicate

T. Kawai et al.,
J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 41, 17653–17661

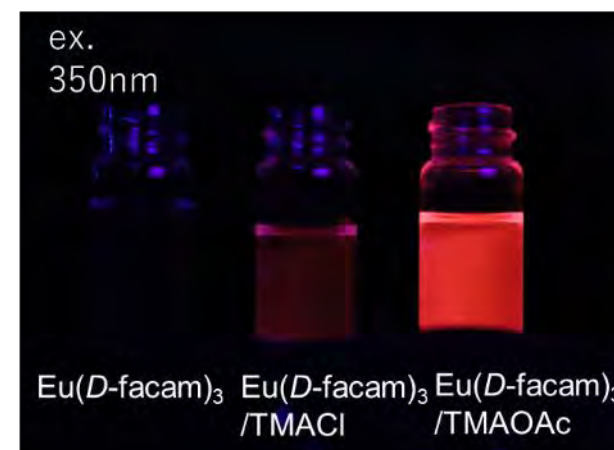
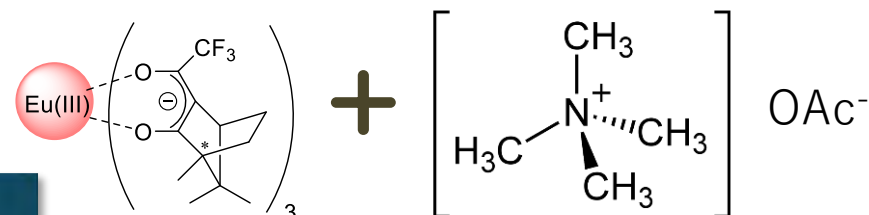
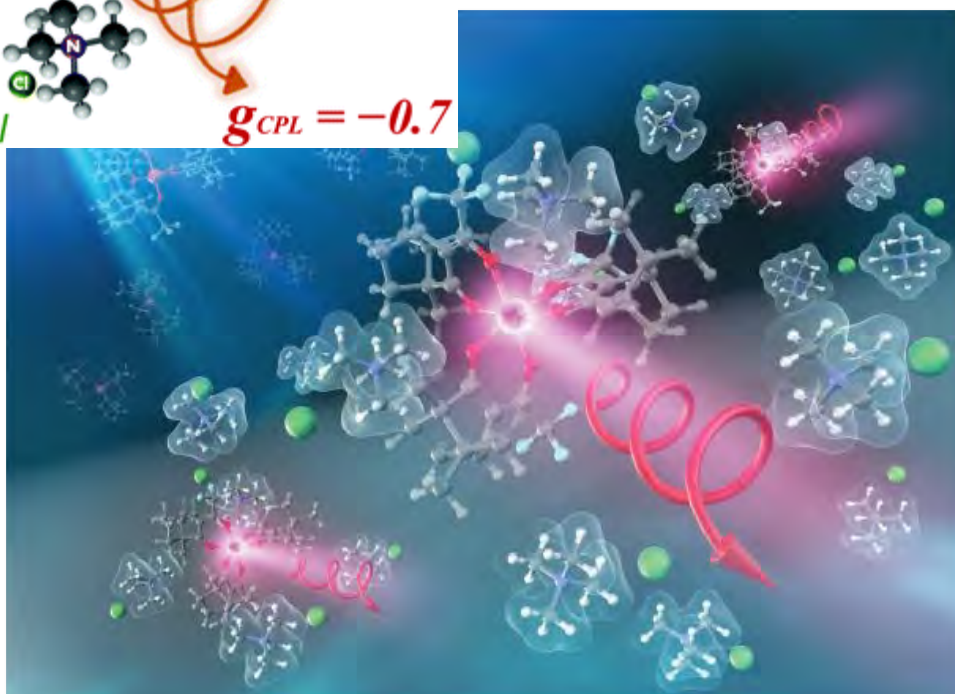
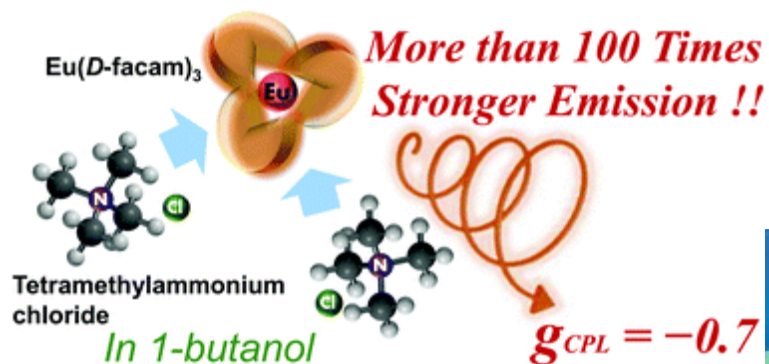
高発光強度と高い発光円偏光度を両立

従来技術とその問題点

- これまでに報告されている高強度円偏光発光を示す希土類錯体は、円偏光強度を高めるために複雑な分子設計や多段階の合成過程、精製過程が必要。
- 発光材料として使用できる量を合成するのに多くのコストと時間を要する。
- また、このような多段階の合成過程は、環境負荷の高い化学薬品の消費量が多くなる。

新技術の概要

市販キラルEu(III)錯体と有機電解質との
単純混合・複合化によってEu(III)錯体の
超強発光化と高輝度円偏光発光を実現



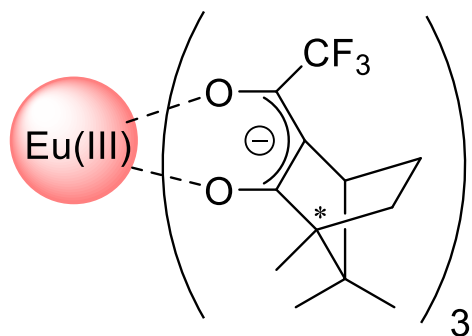
Chem. Commun., 56, 13532, 2020.
ChemPhysChem, 22, 2511, 2021.

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、多段の合成過程を必要としない、高発光強度・高発光円偏光度を示す希土類錯体－電解質複合体の作成に成功。
- 市販のキラルEu(III)錯体とアルキルアンモニウム塩をアルコール溶媒中もしくは粉体同士で“混合するのみ”で強発光化が実現。
- ベースとなるキラルEu(III)錯体単体に比較し、アルコール溶媒中で数百倍の発光強度。
- 発光円偏光度： $-0.6 \sim -0.7$ の高強度円偏光発光

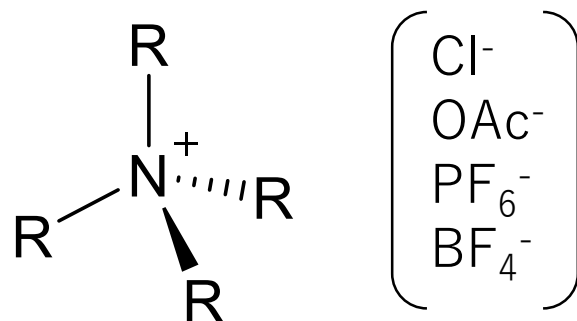
新規強発光複合体の調製法

“市販の”キラルEu(III)錯体を“市販の”アルキルアンモニウム塩とアルコール溶媒中で混合するのみ



キラルEu(III)錯体
 $\text{Eu}(D\text{-facam})_3$

+



アルキルアンモニウム塩

in 1-butanol

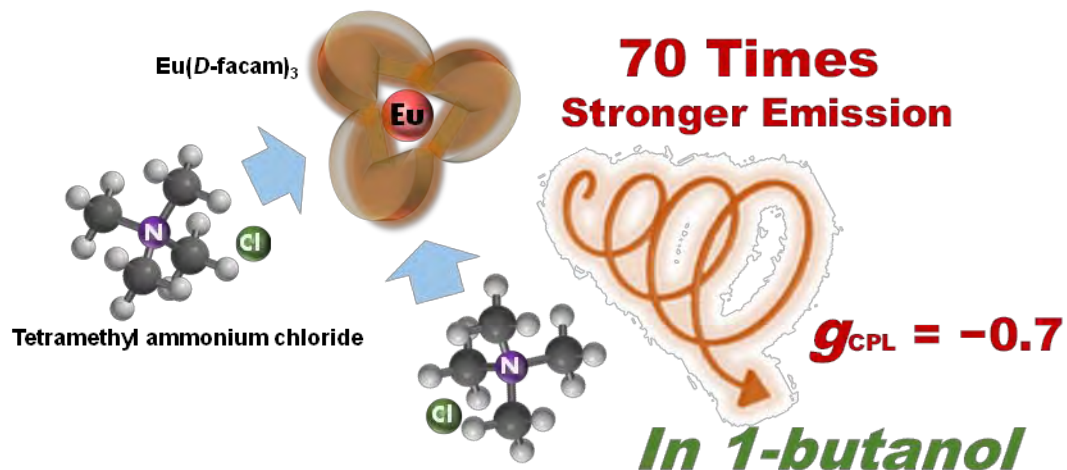
数分の攪拌
→ UV光励起での赤色
発光が著しく増強

ex.
350nm



$\text{Eu}(D\text{-facam})_3$ /TMACl $\text{Eu}(D\text{-facam})_3$ /TMAOAc $\text{Eu}(D\text{-facam})_3$ /TMAOAc

アルキルアンモニウムによる希土類強発光化



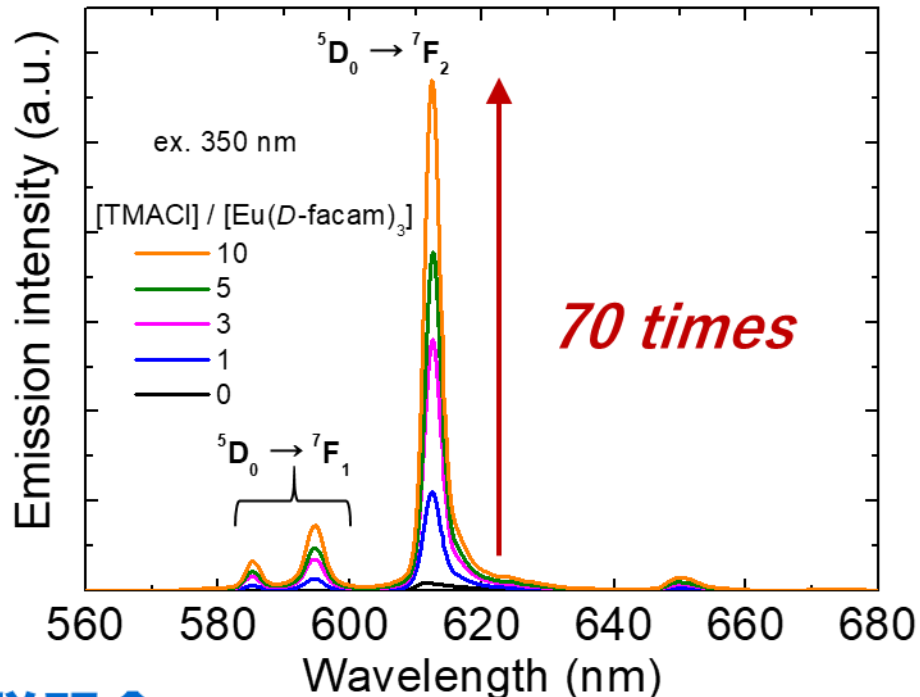
$\text{Eu}(\text{D-facam})_3$ 錯体のアルコール溶液にアルキルアンモニウム塩を添加



赤色発光が飛躍的に増強！！

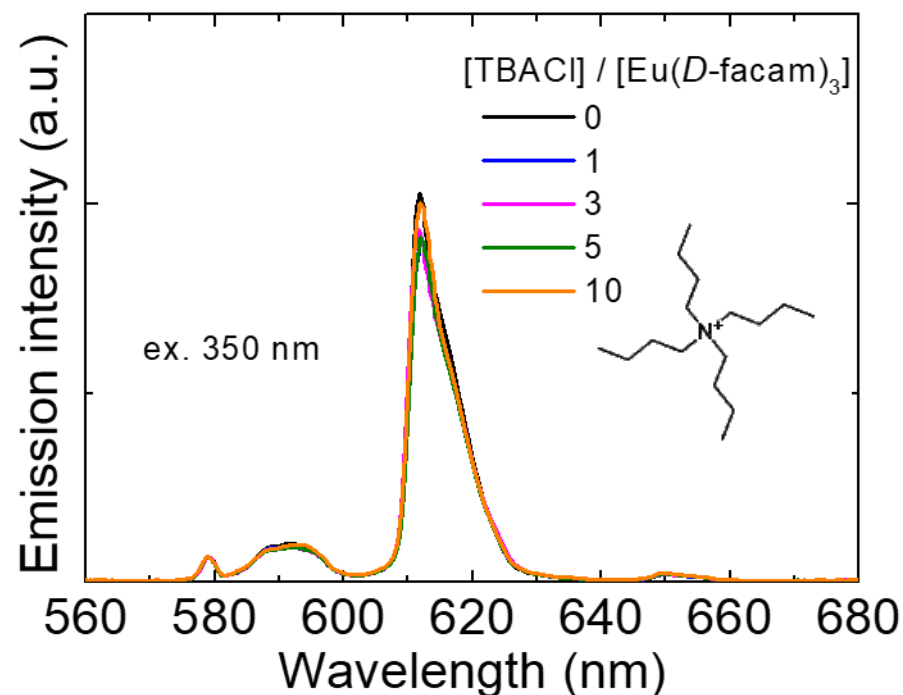
TMACI

Tetramethyl ammonium



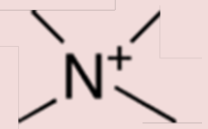
TBACI

Tetrabutyl ammonium

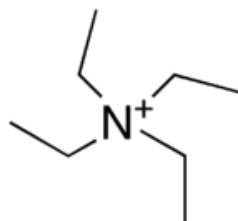


アルキルアンモニウム塩の効果

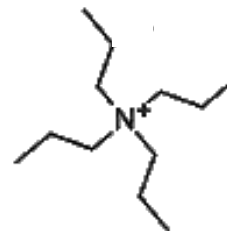
TMACI



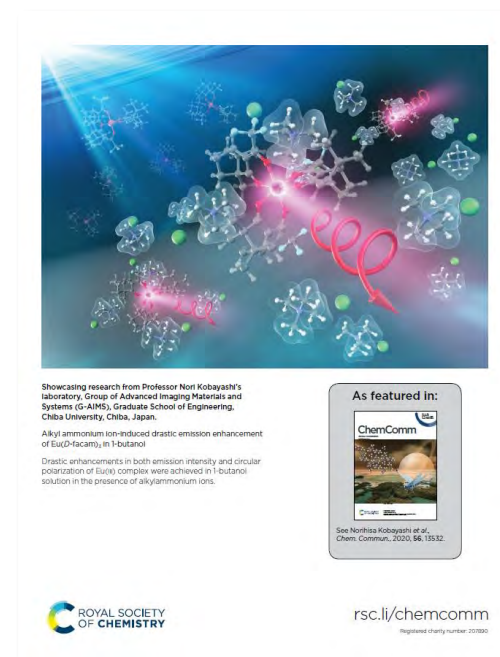
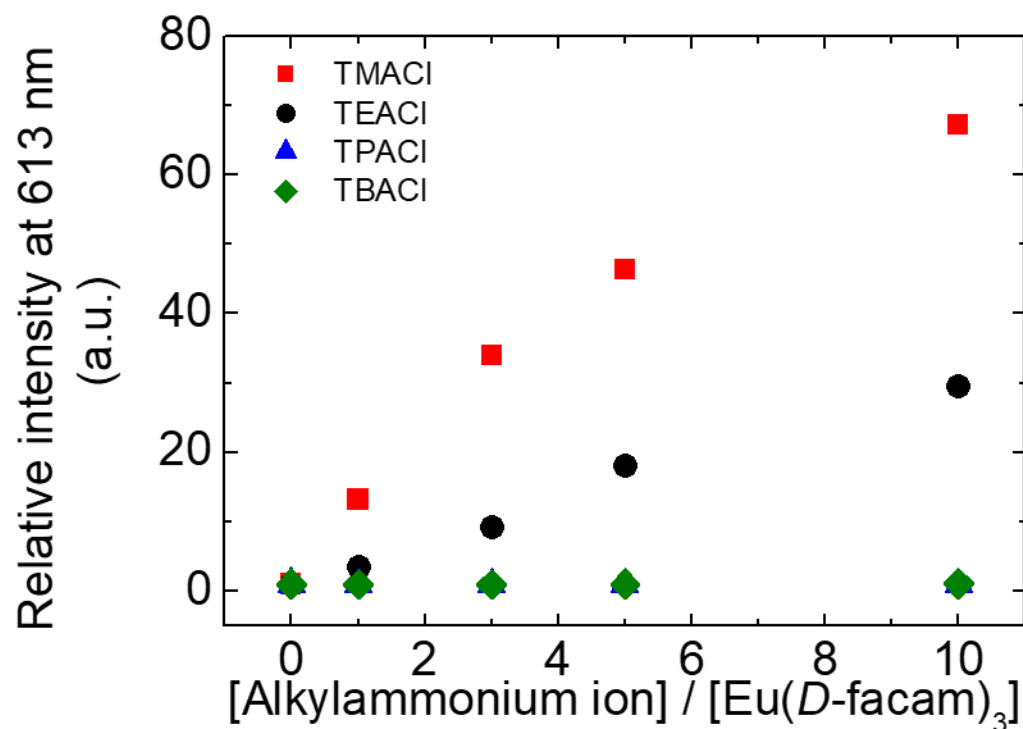
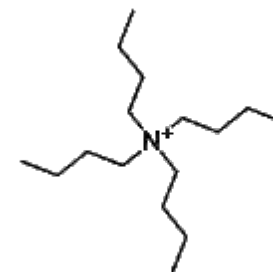
TEACI



TPACI



TBACI

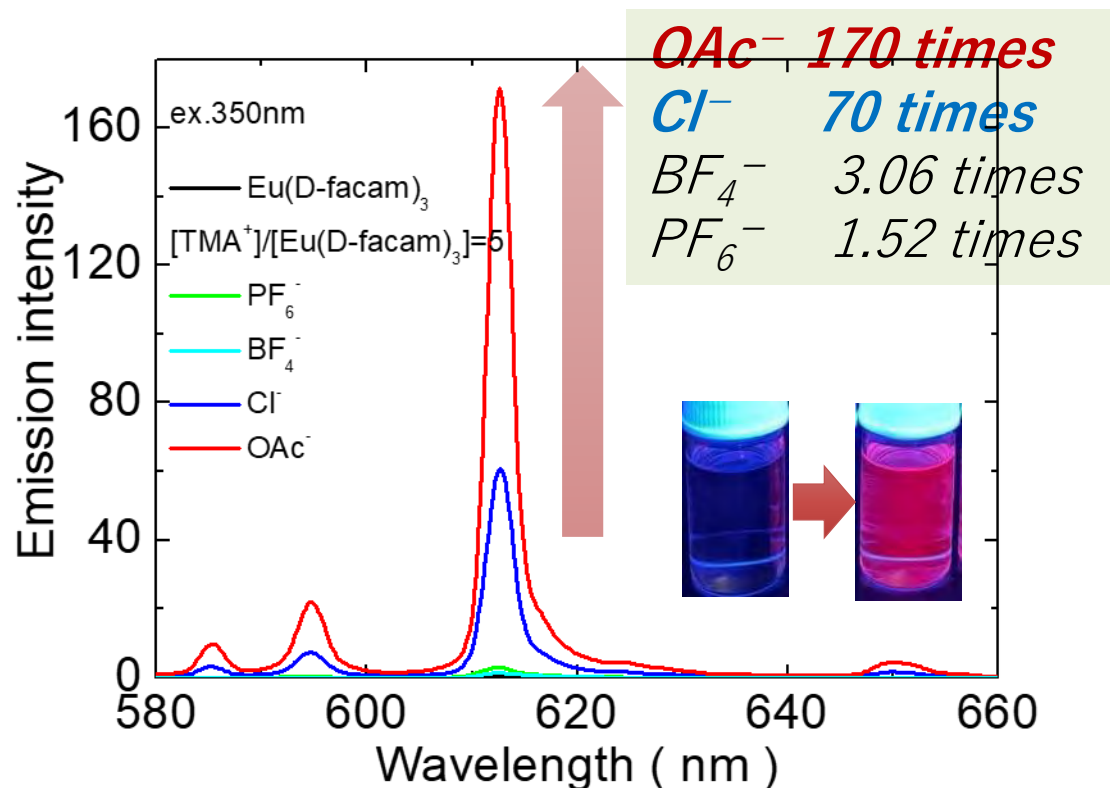
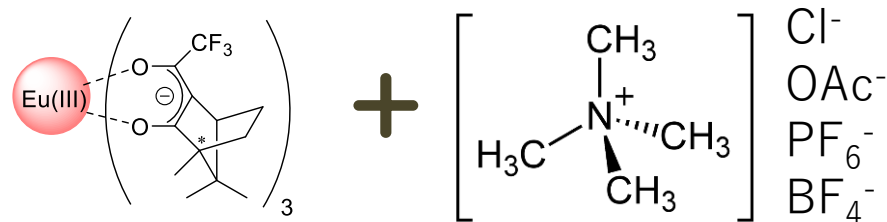


アルキル鎖長で発光増強効果が全く異なる
テトラメチルアンモニウム塩添加⇒最大の発光増強

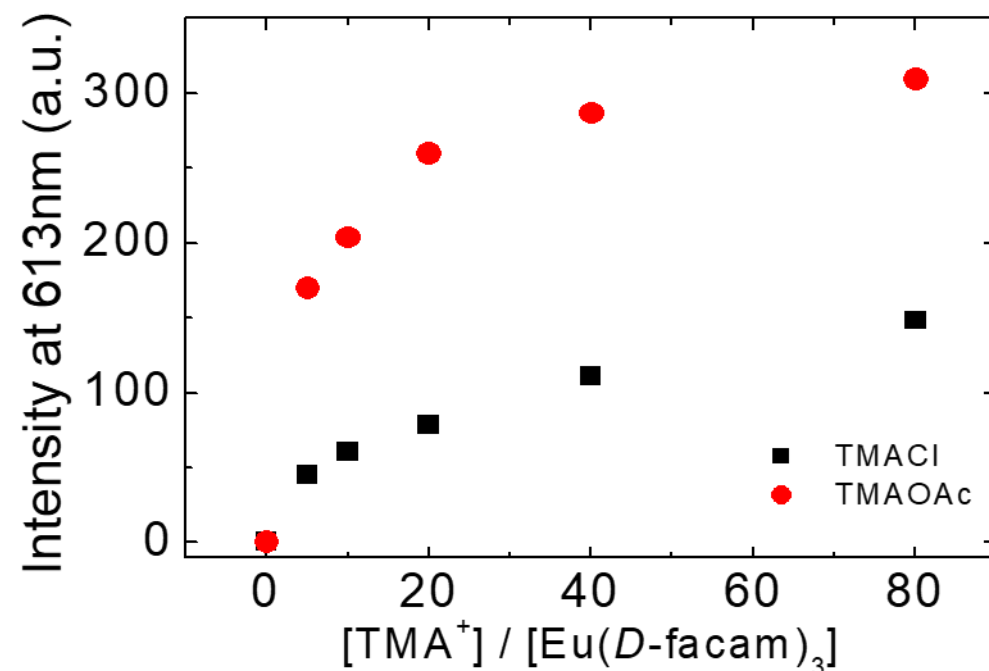
TMA⁺とカウンターアニオンの協奏的效果

■新規複合体の発光スペクトル

Eu(III)錯体：アンモニウム塩=1：5



■Eu(III)錯体の発光強度変化

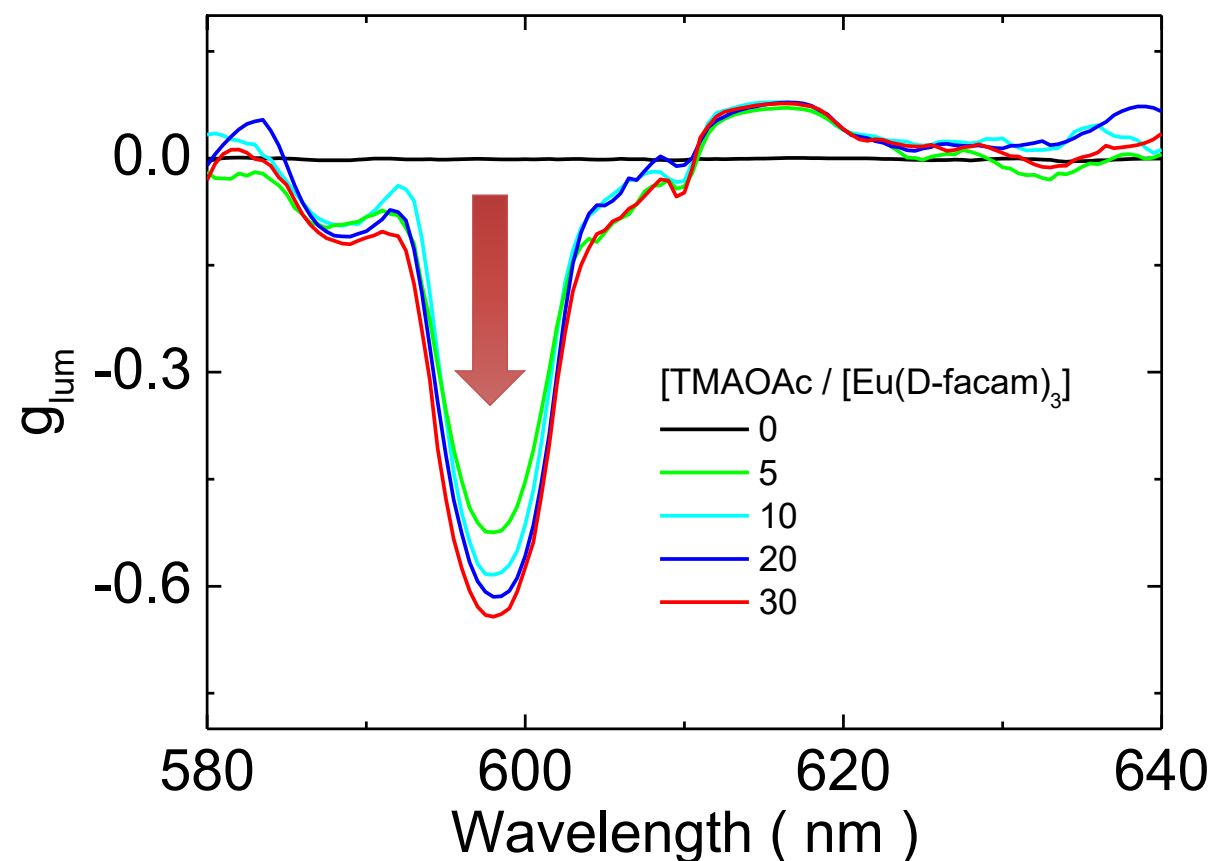
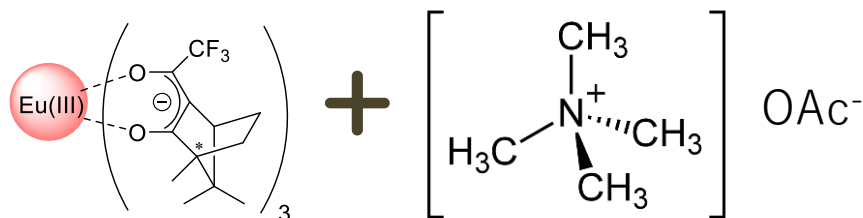


OAc⁻とTMA⁺の両方が協奏的に作用
⇒超強発光化⇒約300倍もの発光増強

複合体の円偏光発光性

■新規複合体の円偏光発光スペクトル

Eu(*D*-facam)₃/TMAOAc in 1-butanol

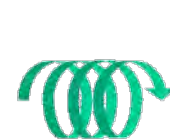


発光円偏光度 (g_{lum})
590 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 遷移)

$0 \rightarrow -0.63$

円偏光度が大幅に増加

$$g_{lum} = \frac{I_{Left} - I_{Right}}{1/2 (I_{Left} + I_{Right})}$$



I_{left}

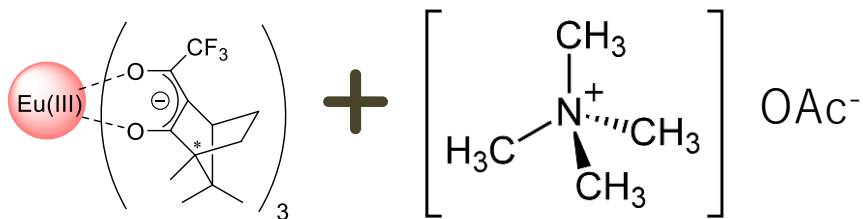
<



I_{right}

アンモニウム塩との複合化によるEu(III)錯体の構造変化

他のアルコール溶媒中での発光強度



Eu(III)錯体：アンモニウム塩=1：5

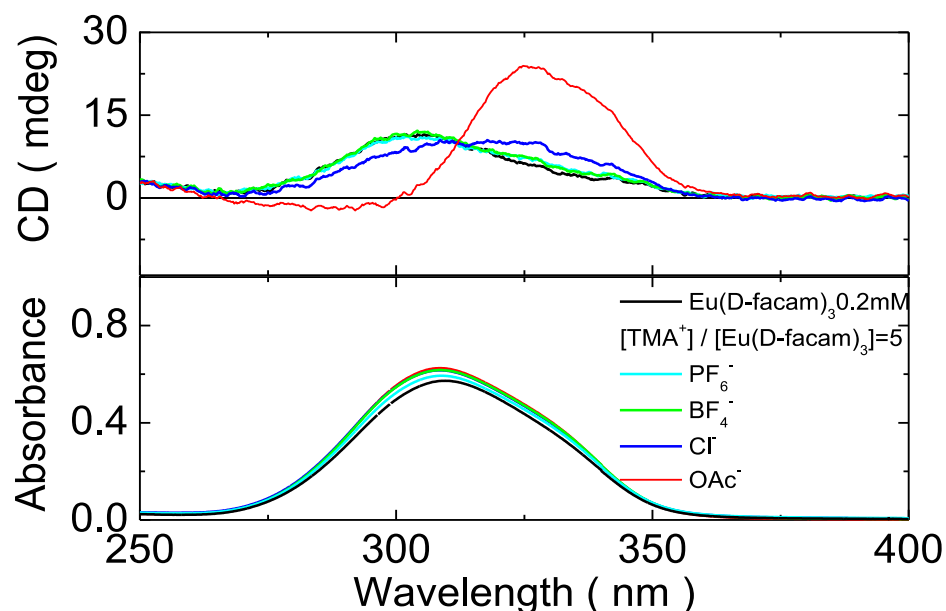
■ Eu(III)錯体単体に対する複合体の発光増強度

溶媒	メタノール	エタノール	プロパノール	1-ブタノール	1-ペンタノール	1-ヘキサノール
発光増強度	減少	5.9	41	170	433	304

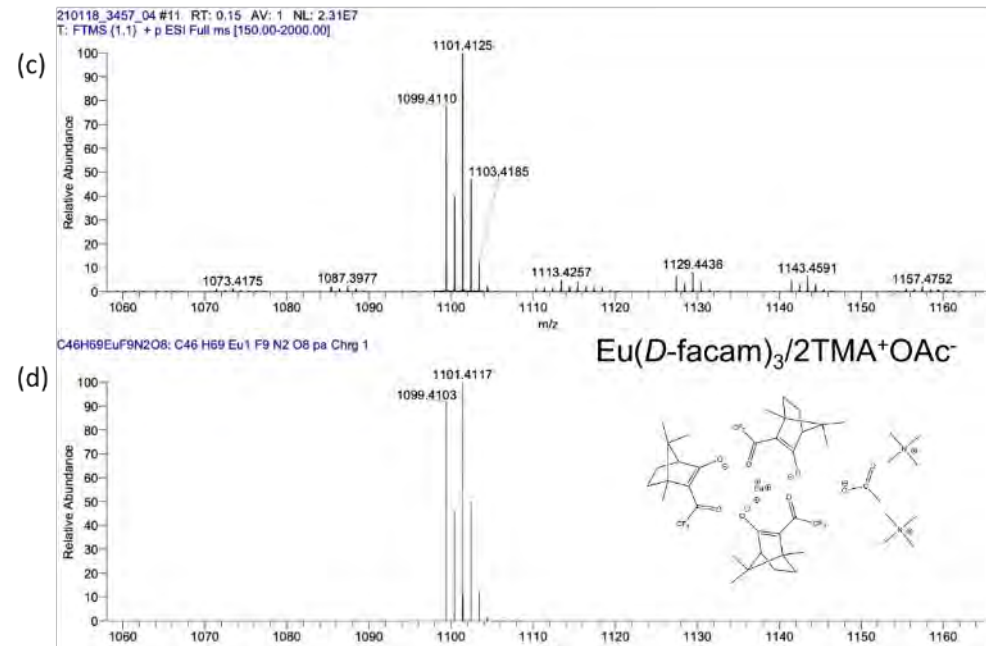
アルコールのアルキル鎖長によっても
発光増強度が影響を受ける

複合体の構造解析

■円二色性スペクトル



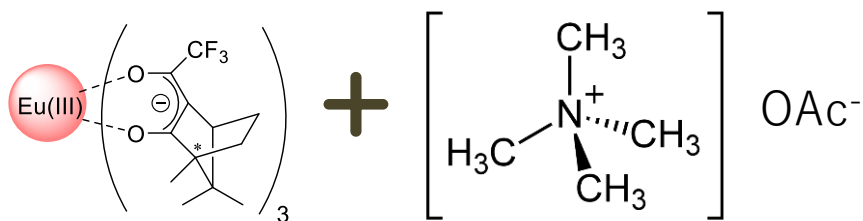
■質量分析



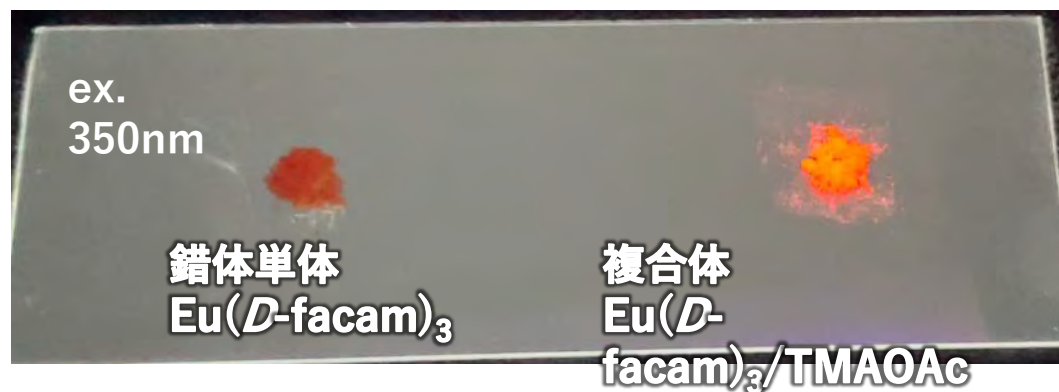
キラルEu(III)錯体とTMAOAcが相互作用して
クラスターを形成し, Eu(III)錯体の配位構造
を変化させていることが示唆された

複合体の固体状態での発光性の検討

最も強発光性を示したEu(*D*-facam)₃/TMAOAc溶液を
静置することで複合体の結晶を得た



発光量子収率
錯体単体：1.6%
複合体：6.8%



発光円偏光度 (g_{lum})
錯体単体：-0.05
複合体：-0.21

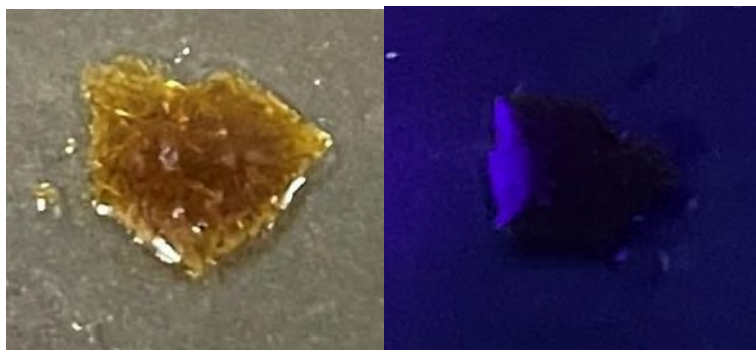
結晶状態でも錯体単体に比べ
強発光・強円偏光発光性

複合体の熱耐久性の検討

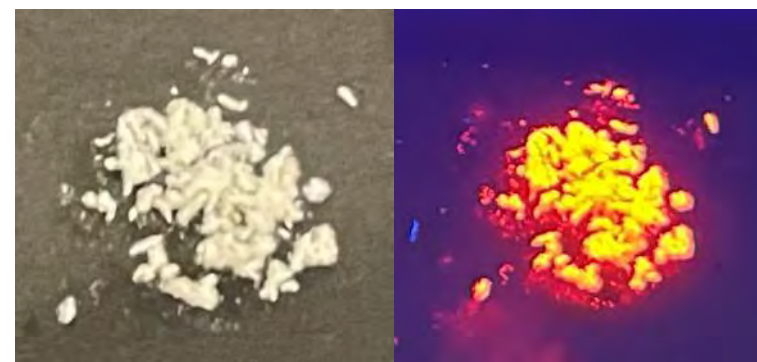
複合体結晶の発光性における熱耐久性を検討

200°Cで24時間加熱後，室温まで冷却した際の発光の様子

$\text{Eu}(D\text{-facam})_3$



$\text{Eu}(D\text{-facam})_3/\text{TMAOAc}$

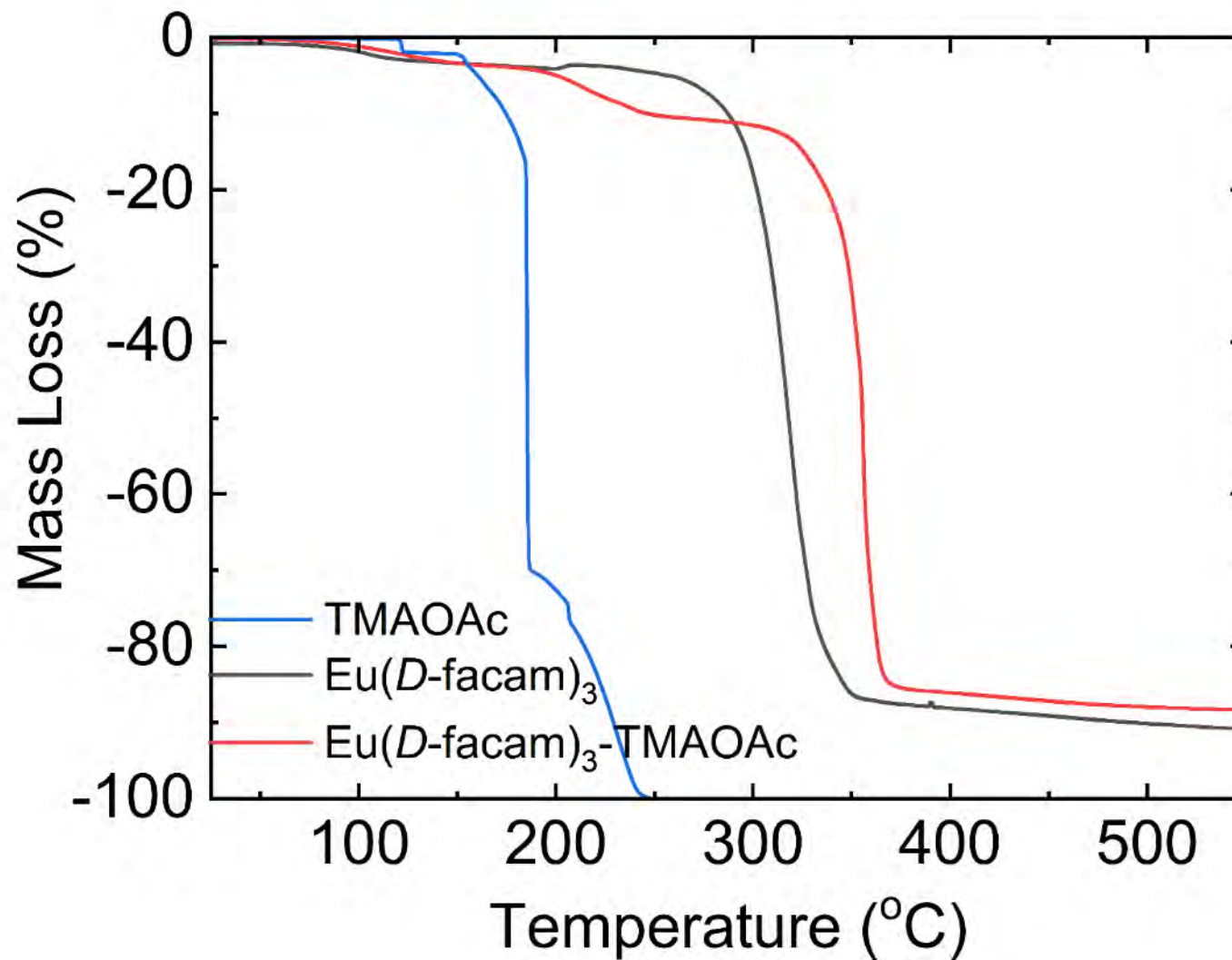


	加熱前の発光 寿命(μs)	24時間加熱後の発光寿命 (μs)	
		150°C	200°C
$\text{Eu}(D\text{-facam})_3$	278.5	251.2	42.3
$\text{Eu}(D\text{-facam})_3\text{-TMAOAc}$	692.1	686.6	682.9

複合体結晶は錯体単体よりも熱耐久性が明らかに向上

複合体の熱耐久性の検討

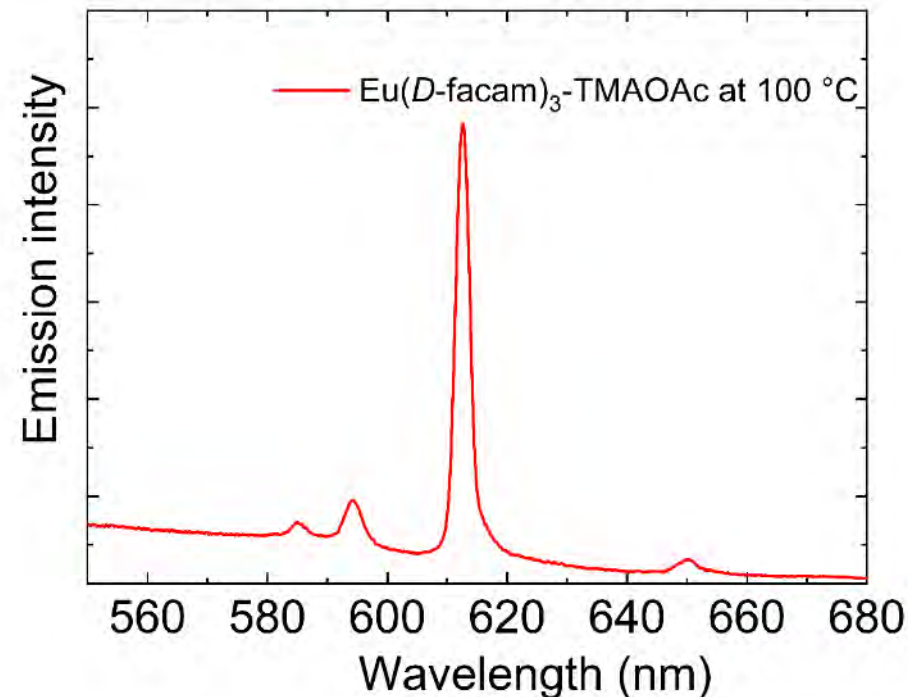
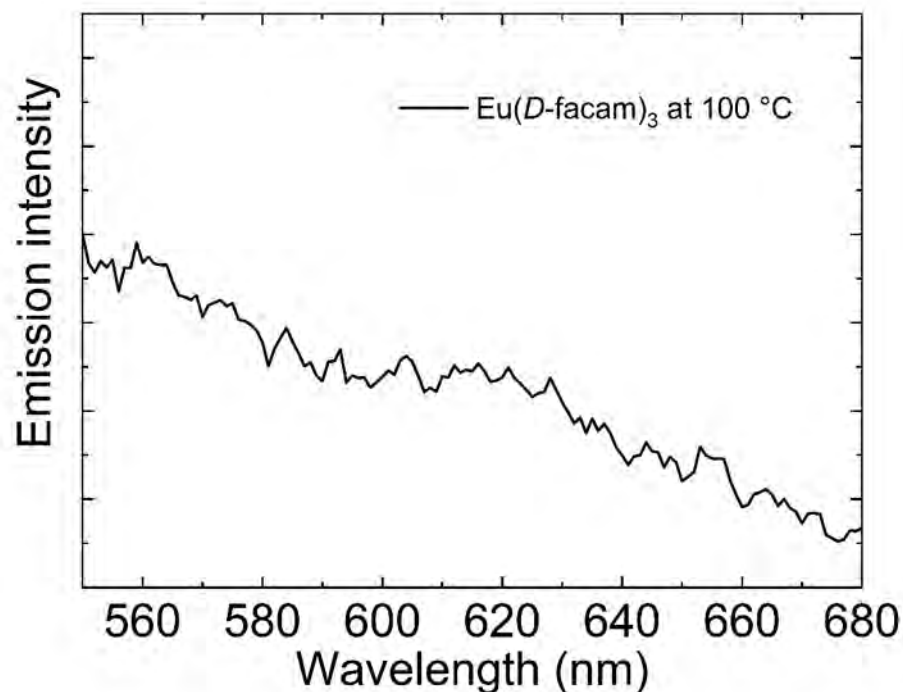
■ 各化合物の熱重量分析



複合化によって熱分解温度が上昇

高温下での発光特性

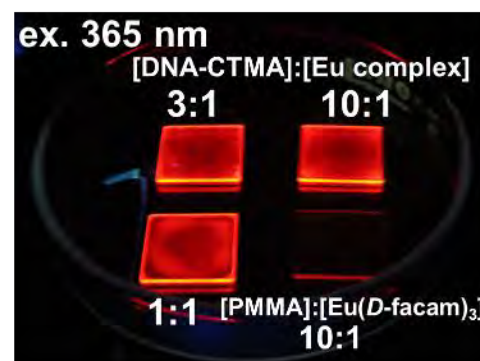
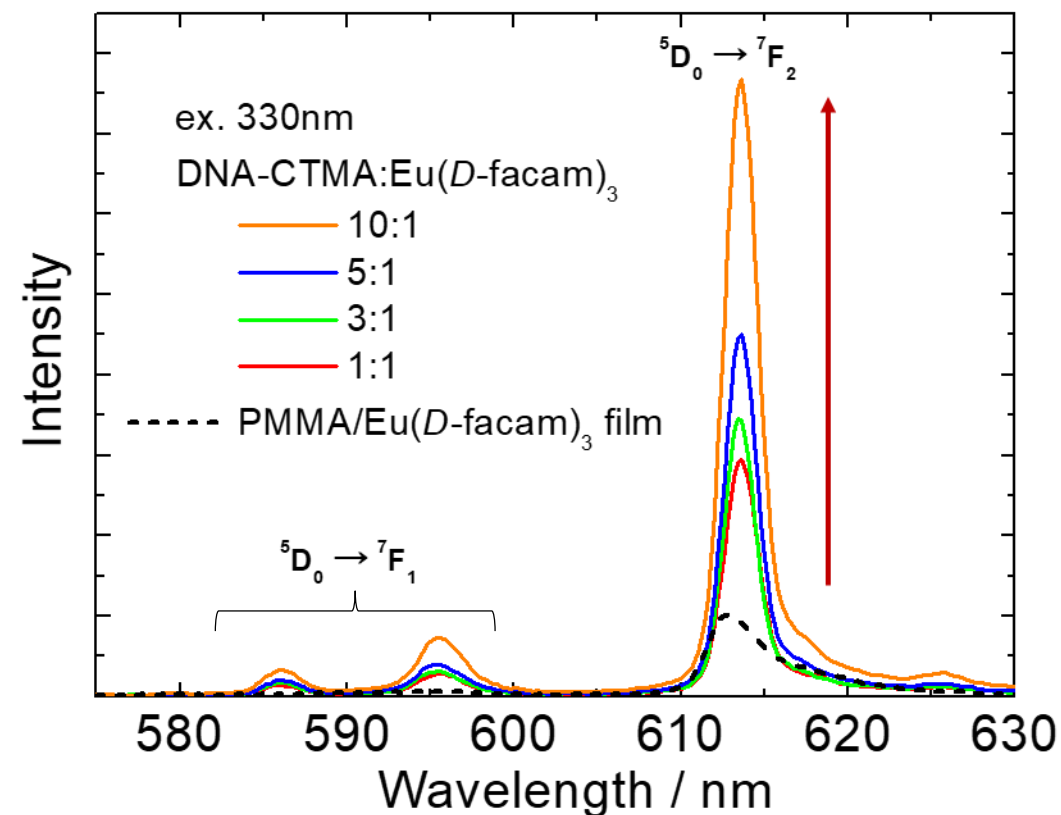
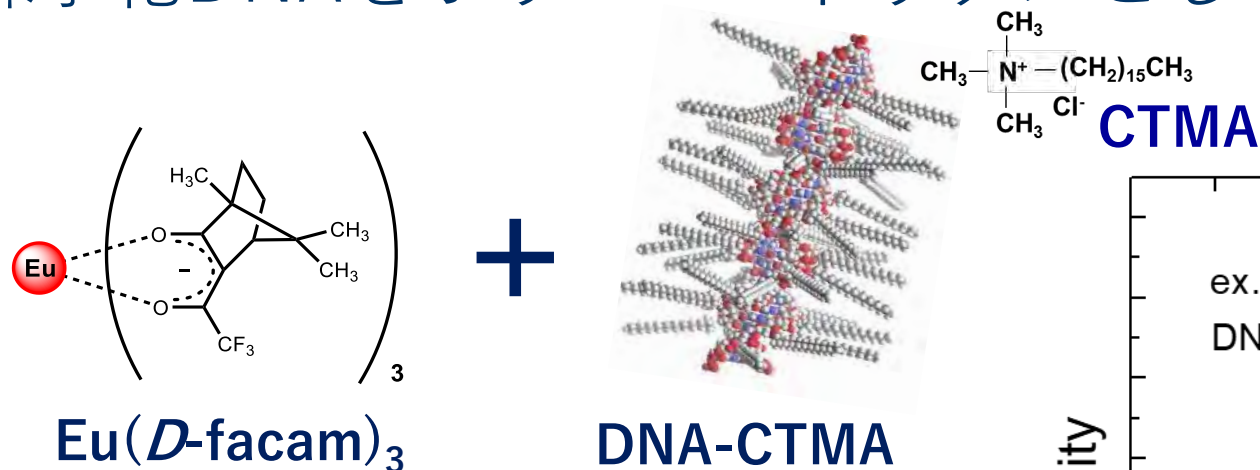
Eu(III)錯体単体粉末，TMAOAcとの複合体結晶のそれぞれを100°Cに加熱した状態での発光スペクトルを測定



複合体は100°Cへの加熱下でも明瞭な
Eu(III)イオンからの発光

希土類強発光化の生体高分子中での発現

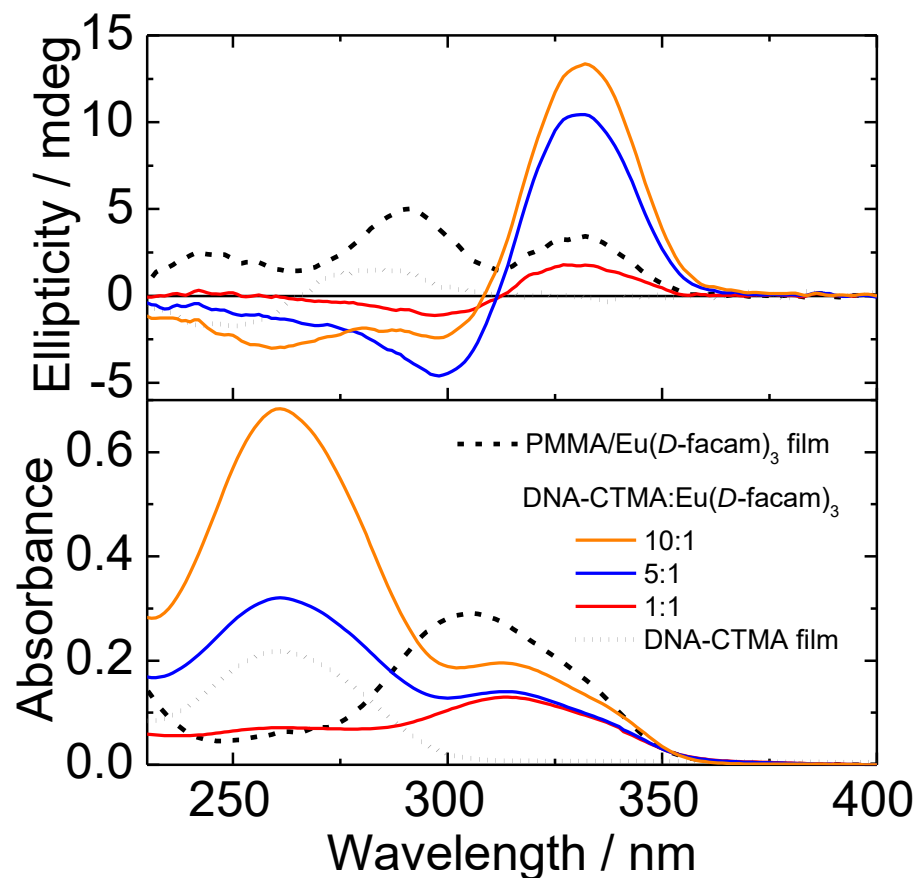
疎水化DNAをポリマーマトリクスとして用いる



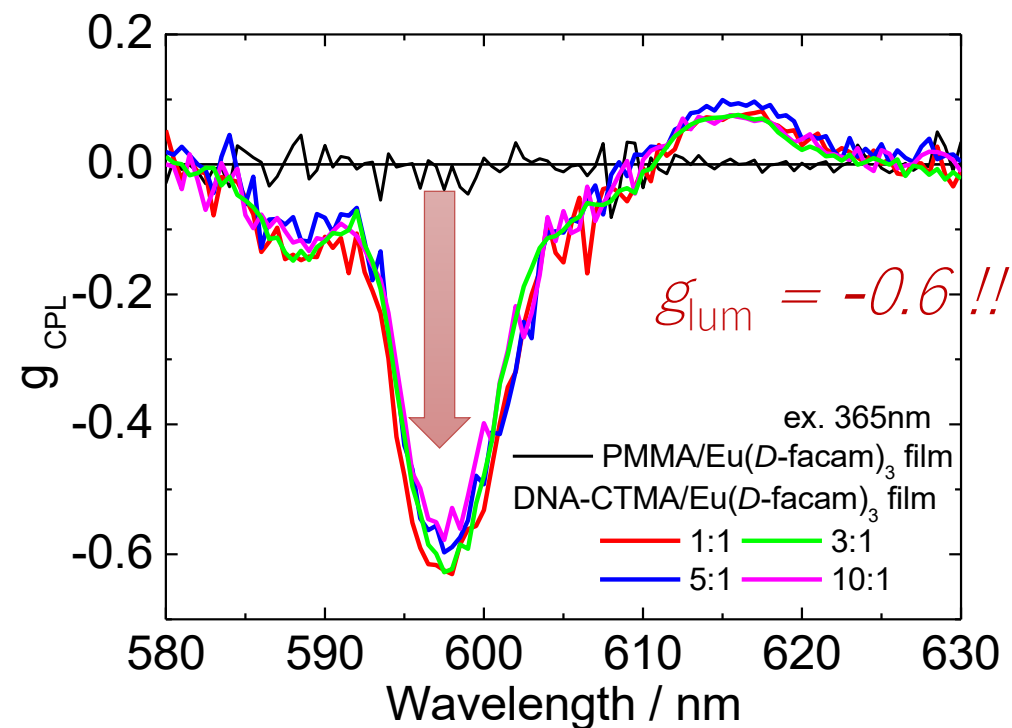
疎水化DNAにキラルEu(III)錯体を作用
⇒ Eu(III)の赤色発光が増強

疎水化DNA膜中での希土類発光増強

吸収・CDスペクトル



CPLスペクトル

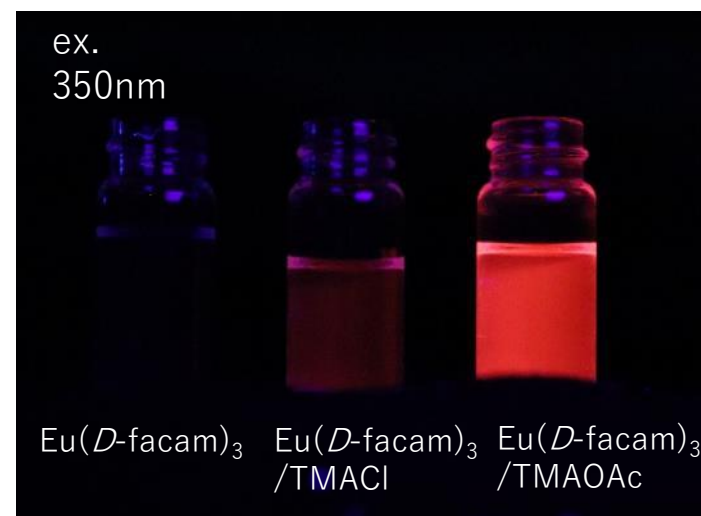
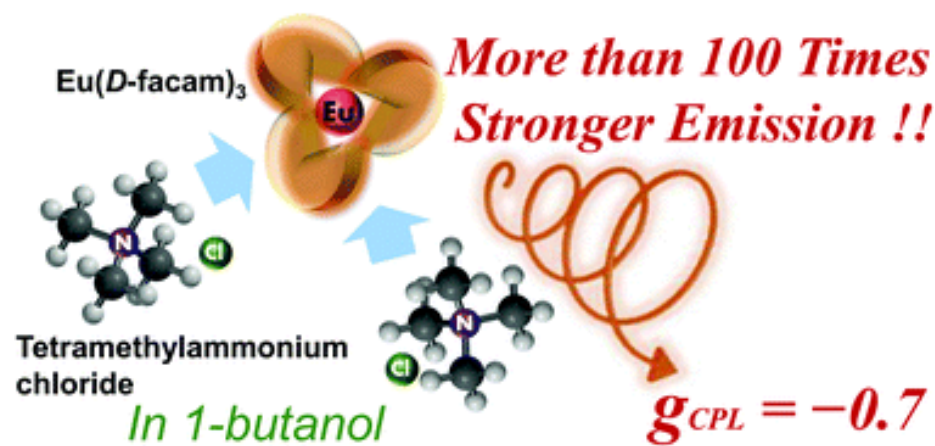


Eu(III)錯体の構造変化⇒光学キラリティが増幅

キラルEu(III)錯体の強発光化をフィルム中でも発現可能

まとめ

- 高発光強度・高発光円偏光度を示す希土類錯体－電解質複合体の作成に成功。
- 市販のキラルEu(III)錯体とアルキルアンモニウム塩をアルコール溶媒中もしくは粉体同士で“混合するのみ”で強発光化が実現。
- ベースとなるキラルEu(III)錯体単体に比較し，アルコール溶媒中で数百倍の発光強度。
- 発光円偏光度： $-0.6 \sim -0.7$ の高強度円偏光発光
- 疎水化DNAを用いて強発光複合体のフィルム化も可能



想定される用途

- 達成された容易な強発光化手法を利用し光機能インク化
→円偏光性を利用するセキュリティ塗料・印刷
- 電解質溶液中での強発光化現象を活用
→バイオ・分子センサー等の蛍光標識に発光キラリティー情報を付与
- 蛍光体として3Dディスプレイ等のキラル赤色光源として

実用化に向けた課題

- 見出された強円偏光発光性の希土類錯体－電解質複合体を汎用ポリマー等に導入してのインク化，フィルム化
- インク，フィルム状態での発光強度，発光円偏光度などの光物理特性の評価
- 光，湿度等への対候性

- 光機能性インク，フィルム：複合材料のインク化，フィルム化の技術を持つ企業との共同研究を希望。
⇒ 発光特性，円偏光発光特性は当チームで種々解析可能
- 円偏光発光性を容易な方法で活用したいと思われる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 : 発光材料およびその用途
- 出願番号 : PCT/JP2022/26109
- 出願人 : 千葉大学
- 発明者 : 小林範久, 中村一希,
リ シエイ

- 発明の名称 : 発光材料及びこれを用いた表示装置
- 登録番号 : 特許第6218291号
- 出願人 : 千葉大学
- 発明者 : 小林範久, 中村一希

産学連携の経歴（任意）

- 2007年-2009年 勤務メーカーにて産学連携に関わる
- 2011年 JST, A-STEP（フィージビリティスタディ（探索タイプ））
電気化学的発色を用いた有機デュアルモードディスプレイ材料の創製
- 2012年-2013年 JST, A-STEP（フィージビリティスタディ（探索タイプ））
界面ナノ構造を用いた透明・黒・鏡状態を可逆的に発現できる省エネ調光窓
（分担）
- 2016年 JSTマッチングプランナープログラム「企業ニーズ解決試験」
複数波長レーザーを用いた高耐候性の非接触高速印刷システム
- そのほか、複数企業との共同研究（代表、分担）

お問い合わせ先

千葉大学

学術研究・イノベーション推進機構

プロジェクト推進部門

T E L 043-290-3048

F A X 043-290-3519

e-mail ccrcu@faculty.chiba-u.jp