

電解質溶液におけるキラル Eu(III)錯体の 光学・電気化学特性変化

SATテクノロジー・ショーケース2026

■ はじめに

キラルな配位子を持つキラルEu(III)錯体は、発光の色純度が高い、円偏光発光を示すなどの優れた発光特性を示し、発光デバイスやセキュリティ材料に応用されている。希土類イオンの発光は軌道間の電子遷移に起因するものであるが、これは禁制遷移であるため、直接励起により発光を得ることは難しい。そこで、高い吸光係数を有する有機配位子を用いることで、配位子が光を吸収するアンテナとして機能し、エネルギー移動によって強発光を誘起することが可能である。我々はこれまでに、キラルEu(III)錯体にテトラメチルアンモニウム塩を作用させることで、著しい発光強度の増加と強円偏光発光化が起きることを見出した¹⁾。本研究では、キラルEu(III)錯体の円偏光発光を、電気化学発光に応用するため、電解質溶液中におけるキラルEu(III)錯体の光学・電気化学特性を調査した。

■ 結果と考察

1. 光物理特性

電解質溶液中における発光特性を観察するため、溶媒として、電解質溶液であるクロロホルム、炭酸プロピレン(PC)、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド(DMSO)を用いて光物理特性解析を行った。各溶媒に、 $[\text{Eu}(\text{D-facam})_3] = 0.2 \text{ mM}$ 、発光増強のための酢酸テトラアンモニウム(TMAOAc)をEu(III)錯体に対して1等量となるように、 $\text{Eu}(\text{D-facam})_3/\text{TMAOAc}$ 混合溶液を調整した。それぞれの溶液について、各種発光特性の測定を行った。図1に、各溶液における発光スペクトルを示す。各溶媒において、600 nm付近にEu(III)イオンのf-f遷移に由来するシャープな発光バンドが観測された。特にクロロホルム中では、Eu(III)励起状態の振動失活が抑制されたため、発光強度が増大したと考えられる。

2. 電気化学特性

電解質溶液中でのEu(III)錯体の酸化還元反応を観察するために、溶媒としてアセトニトリルを用いた。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(TBAP)を100 mM加えた。それに対し、 $[\text{Eu}(\text{D-facam})_3] = 2.0 \text{ mM}$ 、共反応剤としてトリプロピルアミン(TPrA) = 10 mM、また、その両方を溶解させた溶液を調整した。これらの溶液について、電気化学特性評価としてサイクリックボルタメトリー(CV)測定を行った(作用極:ITO電極、対極:白金線、参照電極:Ag/Ag⁺)。図2に、3極電極におけるCV測定結果を示す。

す。0.5 V付近からTPrAの酸化電流の立ち上がりが見られた。 $\text{Eu}(\text{D-facam})_3$ 溶液において1.3 V付近から酸化電流の立ち上がり、-0.8 V付近から還元電流の立ち上がりを確認できた。これらは、支持塩のみを溶かした溶液からは観測されなかったことから、D-facam由来の酸化還元電流であると考えられる。

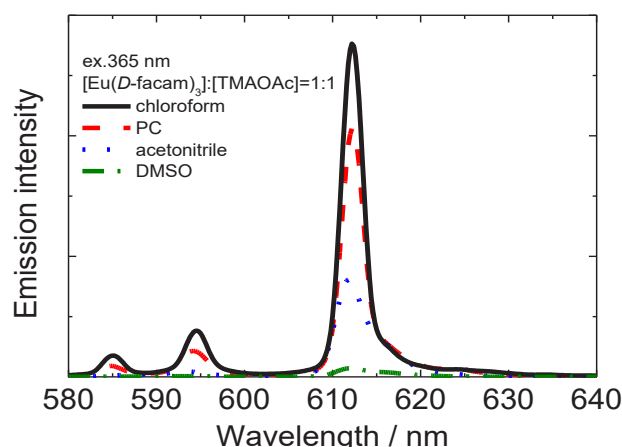


図1. $\text{Eu}(\text{D-facam})_3/\text{TMAOAc}$ 溶液のPC、アセトニトリル、クロロホルムまたはDMSO中における発光スペクトル(励起波長: 365 nm)。

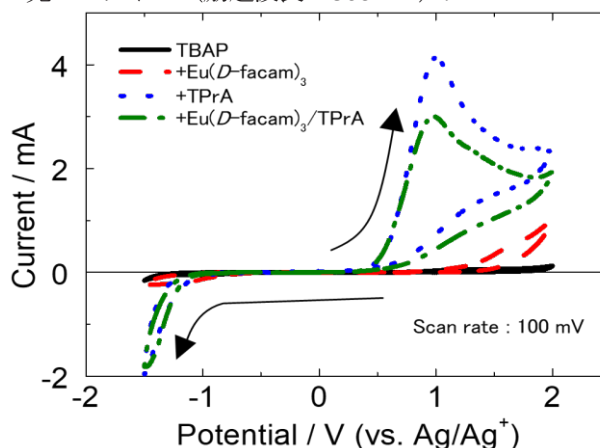


図2. アセトニトリル溶液中における3極電極を用いた $\text{Eu}(\text{D-facam})_3$ 、TPrAおよび $\text{Eu}(\text{D-facam})_3/\text{TPrA}$ 溶液のサイクリックボルタモグラム。

1) Ziyang Li et al., *ChemPhysChem*, **2021**, 22, 2511-2516.

代表発表者 草野 雄大(くさの ゆうだい)
 所属 千葉大学大学院融合理工学府
 中村一希研究室

問合せ先 25wm2222@student.gs.chiba-u.jp
 〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33
 千葉大学工学部 8号棟 3階東
 TEL: 043-290-3457 FAX: 043-290-3457

■キーワード: (1) 希土類錯体
 (2) 発光
 (3) 電気化学