

# 研究助成報告書（終了

）No.1

整理番号	2023-J-078	報告者氏名	中村一希
------	------------	-------	------

研究課題名 キラル希土類錯体による高強度円偏光電気化学発光デバイス

<代表研究者> 機関名：千葉大学大学院工学研究院 職名：教授 氏名：中村一希

<共同研究者> 機関名：職名： 氏名：  
機関名：職名： 氏名：  
機関名：職名： 氏名：  
機関名：職名： 氏名：

## <研究内容・成果等の要約>

本研究では、円偏光発光(CPL)機能を有する新しい電気化学発光(ECL)デバイスの創成を目的として、キラル希土類錯体を発光中心とする材料および電気化学システムの設計を行った。特に、希土類錯体の有する高い発光色純度および長い励起寿命に加え、キラル配位子との組み合わせにより極めて大きな発光円偏光度( $g_{lum}$ )が得られる特性に着目し、これをECLへ展開することで、高機能な円偏光ECLの実現を目指した。

まず、キラル $\beta$ -ジケトナート Eu(III)錯体とテトラメチルアンモニウム塩(TMAOAc)との複合化によって得られる高CPL材料に関して、その発光特性の溶液・固体・イオン液体といった多様な環境下での振る舞いを系統的に検討した。その結果、非プロトン性極性溶媒中においてTMAOAc濃度の増加とともに発光強度および発光円偏光度が同時に増大することを見出し、電解質との静電的相互作用による配位環境再構築が、局所的不齊を強化していることが示唆された。さらに固体系やイオン液体系においても同様の増強効果が観測され、高効率で安定なCPL発現には電解質環境が重要な役割を担うことを示した。

次に、アキラル Eu(III)錯体を用いた2電極型アニヒレーション ECL素子を構築し、ECL発光機構の検討を行った。矩形交流電圧印加により Eu(III)由来のシャープな赤色発光が得られ、配位子ラジカルの再結合を経た励起状態形成機構が主要であることを示した。また、印加電圧の Duty 比制御や TiO<sub>2</sub>微粒子の添加により、発光寿命および素子安定性が改善されることを明らかとした。

一方で、最終目標であるキラル Eu(III)錯体による円偏光ECLについては、配位子レベルでの酸化還元応答が十分に安定化しておらず、特に酸化過程が非可逆的となるため、アニヒレーションに必要な酸化種生成が成立していない可能性が高いことが分かった。本成果は、円偏光ECL実現には、発光効率とキラル光学特性の両立に加え、電気化学的安定性を満たす分子設計が重要であることを示す知見である。

今後は、酸化反応を安定化し得る共存配位子や弱配位性アニオンの導入、さらにはイオン液体環境の活用による反応場設計を進めるとともに、分光電気化学測定により反応中間体の直接観測を行うことで、機構解明および材料設計指針の高度化を図る予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

本研究に関わる発光性希土類錯体の発光制御、電気化学発光に関する発表を述べる。

### 【学術論文】

- (1) Electrochemically regulated luminescence of europium complexes with  $\beta$ -diketone in polyether matrices, Ryoto Yabuta, Norihisa Kobayashi, and Kazuki Nakamura, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **25**, 25979-25984 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1039/D3CP02283H> (Back cover picture)
- (2) Induced chiroptical properties of helical Eu(iii) complex by electrostatic interaction with DNA, Ziying Li, Nana Hitomi, Hideyuki Tanaka, Hitomi Ohmagari, Kazuki Nakamura, Miki Hasegawa and Norihisa Kobayashi, *Materials Advances*, **5**, 1897-1902 (2024). DOI: <https://doi.org/10.1039/D3MA00708A> (Front cover picture)
- (3) Luminescent Hybrid Material Based on the Europium(III)- $\beta$ -Diketone Complex Doped with Smectite, Rong Cao, Ryota Nishiyama, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **226**, art. No. 2400208 (2024). DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.202400208> (Front cover picture)
- (4) Electrofluorochromism based on the valence change of europium complexes in electrochemical devices with Prussian blue as the counter electrode, Ryoto Yabuta, Norihisa Kobayashi, and Kazuki Nakamura, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **26**, 28800 (2024). DOI: <https://doi.org/10.1039/D4CP03155E>, (Front cover picture)
- (5) Electrochemically controllable emission and coloration using a modified electrode with a layered clay compound containing viologen derivative and europium(iii) complex, Rong Cao, Naoto Kobayashi, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi, *Journal of Materials Chemistry C*, **13**, 1628-1636 (2025). DOI: <https://doi.org/10.1039/D4TC04026K> (Front cover picture)
- (6) Investigating the annihilation-type electrochemiluminescence from  $\beta$ -diketonate Eu(III) complex through in-situ electrode potential measurement of an electrochemical cell, Taegue Nam, Ryuki Ozawa, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi, *Chemistry Letters*, **54**, upaf042 (2025). DOI: <https://doi.org/10.1093/chemle/upaf042>

### 【学会発表】

#### ■ 口頭発表

- (1) キラル Eu(III)錯体を含む酢酸イミダゾリウム系イオン液体の発光特性, 鈴木 嵐太, 李 子瑩, 中村 一希, 小林 範久, 日本化学会第 104 春季年会, C443-3pm-03, 2024/3, 日本大学船橋キャンパス
- (2) クラウンエーテルを含む電解液中におけるユーロピウムイオンの発光色制御, 吉田 紘汰, 藤田 龍人, 中村 一希, 小林 範久, 日本化学会第 104 春季年会, C443-3pm-05, 2024/3, 日本大学船橋キャンパス
- (3) キラルネマティック液晶と発光性 Eu(III)錯体の複合体におけるキロプレティカル特性, 佐川 祐介, 川畠 琢郎, 中村 一希, 小林 範久, 日本化学会第 104 春季年会, C443-3pm-07, 2024/3, 日本大学船橋キャンパス
- (4)  $\beta$ -ジケート Eu(III)錯体と合成粘土鉱物の複合化およびその発光特性, 西山 亮太, 曹 栄, 中村 一希, 小林 範久, 日本化学会第 104 春季年会, C443-3pm-08, 2024/3, 日本大学船橋キャンパス
- (5) プルシアンブルーを対極に有する電気化学素子における Eu 錯体の発光色制御, 藤田龍人, 小林範久, 中村一希, 電気化学会第 91 回大会, S15\_3\_09, 2024/3, 名古屋大学東山キャンパス
- (6) Enhancement of Red Luminescence From Europium(III) Complexes Hybridized With Layered Clay Compound, Rong Cao, Ryota Nishiyama, Kazuki Nakamura and Norihisa Kobayashi, Satellite ICAI in Imaging Conference JAPAN 2024, O-4, 2024/6, Tokyo Institute of Technology
- (7) Improvement of Electrofluorochromic Properties Based on Valance Change of Europium Complex by Introducing Redox Active Functional Electrode, Ryoto YABUTA1, Norihisa KOBAYASHI1, Kazuki NAKAMURA, 2024 年光化学討論会, 1A10, 2024/9, 九州大学伊都キャンパス
- (8) Improved Functionality of Ultrafast Responsive Electrochemiluminescent Device with DNA/Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> Hybrid Film and Various Electrolyte Compositions, Ryuki Ozawa, Hiroki Nakatani, Takashi Tachikawa, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi, PRIME2024, H06-2570, 2024/10, Honolulu
- (9) Electrofluorochromic Devices Based on Electrochemical Valance Change of Europium Complex in Polyether Matrices, Ryoto Yabuta, Norihisa Kobayashi, Kazuki Nakamura, PRIME2024, H06-2571, 2024/10, Honolulu
- (10) Luminescence Color Control Based on Inter Molecular Excited Energy Transfer Induced by Electrochromic Reaction, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi, PRIME2024, H06-2572, 2024/10, Honolulu
- (11) 電解質溶液におけるキラル Eu(III)錯体とテトラメチルアンモニウム塩の作用による光学・電気化学特性変化, 草野 雄大, 佐々木 亨輔, 小林 範久, 中村 一希, 日本化学会第 105 春季年会, G3402-3am-01, 2025/3, 関西大学千里山キャンパス
- (12) セルロースナノファイバー/キラル Eu(III)錯体複合膜の光学特性解析, 高橋 慶伍, 多賀谷 一毅, 小林 範久, 中村

一希, 日本化学会第 105 春季年会, G3402-3am-02, 2025/3, 関西大学千里山キャンパス

- (13) ポリスチレンナノ粒子修飾電極を用いた交流駆動型 ECL 素子の光学特性, 辻 純平, 秋山 昂大, 小林 範久, 中村 一希, 日本化学会第 105 春季年会, G3402-3am-09, 2025/3, 関西大学千里山キャンパス
- (14) DNA/Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>複合膜を用いた超高速電気化学発光の交流 Duty 比制御による素子寿命向上, 木村 優菜, 小澤 龍輝, 中村 一希, 小林 範久, 日本化学会第 105 春季年会, G3402-3am-10, 2025/3, 関西大学千里山キャンパス
- (15) 透明電極上へ固定化した Eu 錯体の電気化学的価数変化に伴う発光色制御, 藤田 龍人, 小林 範久, 中村 一希, 電気化学会第 92 回大会, S15-3-05, 2025/3, 東京農工大学小金井キャンパス
- (16) Eu イオンのエレクトロフルオロクロミズムにおける電気化学メディエータの還元促進効果, 藤田龍人, 小林範久, 中村一希, 第 36 回配位化合物の光化学討論会, O-13B, 2025/8, 高知プリンスホテル
- (17) 電気化学的価数変化を利用した Eu 錯体の発光色制御, 藤田龍人, 小林範久, 中村一希, 第 136 回日本画像学会研究討論会, G-06, 2025/10, 名古屋大学東山キャンパス

#### ■ポスター発表

- (18) Emission Color Control of Eu Complexes via Valence Modulation in Electrochemical Devices, Ryoto Yabuta, Norihisa Kobayashi and Kazuki Nakamura, ICAI in Imaging Conference JAPAN 2024, P-4, 2024/6, Tokyo Institute of Technology
- (19) Appearance of Chiroptical Properties From Luminescent Eu(III) Complexes by Hybridizing With Chiral Nematic Liquid Crystals, Yusuke Sagawa, Norihisa Kobayashi and Kazuki Nakamura, ICAI in Imaging Conference JAPAN 2024, P-5, 2024/6, Tokyo Institute of Technology
- (20) Luminescence Properties of Imidazolium Acetate-based Ionic Liquids Containing Chiral Eu(III) Complexes, Arata Suzuki, Zying Li, Kazuki Nakamura and Norihisa Kobayashi, ICAI in Imaging Conference JAPAN 2024, P-6, 2024/6, Tokyo Institute of Technology
- (21) Enhanced luminescence of hydrophobic DNA/chiral Eu(III) complex hybrid system by addition of tetramethylammonium salts, Kazuki Tagaya, Kazuki Nakamura and Norihisa Kobayashi, ICAI in Imaging Conference JAPAN 2024, P-8, 2024/6, Tokyo Institute of Technology
- (22) Luminescence and Electrochemical Properties of Eu(III) Complex in Electrolyte System and Application to Electrochemiluminescence Device, Kyosuke Sasaki, Taegue Nam, Kazuki Nakamura and Norihisa Kobayashi, ICAI in Imaging Conference JAPAN 2024, P-9, 2024/6, Tokyo Institute of Technology
- (23) Improved Electrochemical Luminescence Control of Europium Ion by Addition of Crown Ether, Genta Yoshida, Ryoto Yabuta, Norihisa Kobayashi and Kazuki Nakamura, ICAI in Imaging Conference JAPAN 2024, P-10, 2024/6, Tokyo Institute of Technology
- (24) Redox behavior and electrochemiluminescence of  $\beta$ -diketonato Eu(III) complexes, Kyosuke SASAKI, Taegue NAM, Kazuki NAKAMURA, Norihisa KOBAYASHI, 2024 年光化学討論会, 1P068, 2024/9, 九州大学伊都キャンパス
- (25) Enhanced Luminescent Properties of Europium(III) Complex Hybridized with Synthesized Smectite, Rong CAO, Kazuki NAKAMURA, Norihisa KOBAYASHI, 2024 年光化学討論会, 1P054, 2024/9, 九州大学伊都キャンパス
- (26) アルキルアンモニウム塩を添加した疎水化 DNA/キラル Eu(III)錯体における構造・光学キラリティ変化, 多賀谷 一毅, 中村 一希, 小林 範久, 第 3 回ソフトクリスタル研究会, P-20, 2024/11, 横浜
- (27) 発光性 Eu(III)錯体と構造色反射を有するらせん配向型液晶の複合化によるキラル光学特性変化, 佐川祐介, 小林範久, 中村一希, 第 36 回配位化合物の光化学討論会, P-01, 2025/8, 高知プリンスホテル
- (28) 酢酸イミダゾリウム系イオン液体におけるキラル Eu(III)錯体の発光特性と熱安定性の向上, 鈴木嵐太, 小林範久, 中村一希, 第 36 回配位化合物の光化学討論会, P-10, 2025/8, 高知プリンスホテル
- (29) らせん構造を有するキラルネマティック液晶による発光性 Eu(III)錯体の光学キラリティ変化, 佐川祐介, 小林範久, 中村一希, 第 36 回配位化合物の光化学討論会, P-13, 2025/8, 高知プリンスホテル
- (30) クラウンエーテルによる Eu イオンの酸化還元安定性向上がエレクトロフルオロクロミック特性に与える影響, 吉田絃汰, 藤田龍人, 小林範久, 中村一希, 第 36 回配位化合物の光化学討論会, P-15, 2025/8, 高知プリンスホテル
- (31) 交流印加電圧を制御した際の Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>溶液系 ECL 特性への影響, 津田和樹, 小林範久, 中村一希, 第 36 回配位化合物の光化学討論会, P-24, 2025/8, 高知プリンスホテル
- (32) 発光性 Eu(III)錯体と構造色反射を有するらせん配向型液晶の複合化によるキラル光学特性変化, 佐川祐介, 小林範久, 中村一希, 第 136 回日本画像学会研究討論会, P-01, 2025/10, 名古屋大学東山キャンパス

## &lt;研究の目的、経過、結果、考察&gt;

**■研究の目的**

電気化学発光 (Electrochemiluminescence: ECL) は、酸化・還元活性を有する発光性材料の電気化学反応により励起状態を形成し、そこから発光が生じる現象である。蛍光性有機分子、金属錯体、ポリマーなど多様な発光種が利用可能であり、さらに ECL は電極選択性や素子構成の簡便さという特徴を備えている。このため、既存の無機 LED や OLED などの固体デバイスとは異なり、溶液・ゲル・厚膜など多様な形態を有する自発光デバイスへの応用が期待されている。

近年、この ECL に円偏光発光 (Circularly Polarized Luminescence: CPL) 機能を付与する試みが進められており、発光の偏光状態を情報として利用可能なセキュリティー素子、バイオセンシング、キラル識別といった分野での展開が強く期待されている。しかしながら、ECL により得られる CPL の発光円偏光度 ( $g_{lum}$ ) は、これまで  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  程度にとどまり、実用化を見据えた観点では十分とは言えないのが現状である。

そこで本研究では、希土類錯体の特異的に高い CPL 特性に注目した。希土類イオンは f-f 遷移に由来する高い発光色純度、長い励起寿命を備えており、さらにキラル配位子との組み合わせにより、有機分子や遷移金属錯体に比べて 100~1000 倍にも及ぶ極めて大きな  $g_{lum}$  値を示すことが知られている。このため、キラル希土類錯体を ECL 発光種として導入できれば、真に高機能な円偏光 ECL が実現すると期待される。しかし、従来の希土類錯体における ECL は不可逆反応が主であり、発光強度も十分ではなかったことから、円偏光 ECL の実証には至っていなかった。

本研究では、申請者がこれまでに報告してきた高強度円偏光発光を示すキラル希土類錯体／機能性電解質ハイブリッド材料を基盤とし、これに安定な電気化学反応性を付与することで、世界で初めてとなる高強度円偏光 ECL の実現を目指した。

**■結果と考察**

本年度は、研究計画に掲げた「ECL 発光に適した強 CPL 発現型キラル希土類錯体-電解質ハイブリッド材料の創成」に主眼を置いた。円偏光発光種として、キラル  $\beta$ -ジケトナート配位子を有する Eu(III)錯体を用い、電解質溶液中においても高い発光強度と CPL 特性を維持できる分子環境の設計を進めた。特に、電解質との静電的相互作用や界面構造が CPL 特性へ与える影響を体系的に整理することを目標とした。

従来、アルコール溶媒中でのみ顕著に見られていたキラル Eu(III)錯体の発光増強および CPL 増強現象について、本研究ではその適用範囲を種々の電解質溶液環境へと拡張した。具体的には、キラル  $\beta$ -ジケトナート Eu(III)錯体である Eu(*D*-facam)<sub>3</sub> とテトラメチルアンモニウム塩 (TMAOAc) との複合化系において、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) などの非プロトン性極性溶媒中でも、錯体単体とは異なる特異な発光挙動が示されることを明らかとした。これらの溶液中では、600 nm 付近に観測される Eu(III)の  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=0-3$ ) の ff 遷移に由来する鋭い赤色発光が確認され、さらに TMAOAc 濃度の増加に伴って同発光帯の発光強度および発光円偏光度が同時に増大する傾向が得られた。これは、アルキルアンモニウム塩との静電的相互作用により Eu(III)錯体の配位環境が再構築され、局所的な不齊環境が強化されたと考えられる。

さらに、類似の増強効果は固体状態での複合化においても観測された。Eu(*D*-facam)<sub>3</sub> 粉末と TMAOAc の粉末を、溶媒を用いずに乳鉢上で単純混合し機械的摩碎を行ったところ、Eu(*D*-facam)<sub>3</sub> 粉末のみでは極めて弱かった Eu(III)由來の赤色発光が、複合化後は肉眼でも明瞭に観測されるほど顕著に増強した。得られたハイブリッド固体の発光スペクトルにおいては、613 nm の  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  遷移に基づく電気双極子発光帯が鋭化するとともに、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  の磁気双極子遷移において副準位 (Stark 準位) の分裂が変化し、Eu(III)周囲の配位対称性が変化したことが示唆された。また、KBr ペレット中での CPL 測定においても、発光円偏光度の明瞭な増強が観測された。すなわち、固体界面におけるイオン相互作用が配位構造を秩序化し、不齊環境と発光効率の双方を強化したと考えられる。

一方、酢酸アニオンを有するイオン液体中の複合化についても検討を行った。特に 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム酢酸塩 (EMImOAc) に Eu(D-facam)<sub>3</sub> を直接溶解させた系では、Eu(III) 由来の赤色発光が著しく増強するとともに、発光寿命が溶媒系と比較して大幅に延長することが明らかとなった。これは、イオン液体中では高振動モードを有する水酸基が存在せず、媒体振動に伴う非放射失活経路が抑制されるためと考えられる。さらに CD および CPL 測定により、EMImOAc との相互作用を通じて Eu(III) 周囲のキラル環境が再編成され、局所的不斉が強化されていることが示唆された。加えて、昇温過程における発光特性の変化を解析したところ、イオン液体中では発光強度・寿命とともに、温度変化の影響を受けにくい安定した発光挙動を示した。これらの結果は、イオン液体が単なる溶媒ではなく、配位環境の制御媒体として機能し得ることを示し、発光効率と円偏光特性を同時に高め得る有効な場であることを強く示唆するものである。

一方、ECL 素子化の検討として、まずアキラルな βジケトナート Eu(III)錯体を発光種とする 2 電極型 ECL 素子の構築を行い、その電気化学発光挙動を詳細に評価した。本研究では、従来の補助試薬を必要とする共反応型 ECL とは異なり、錯体自身の酸化還元反応の組み合わせによって励起状態を形成するアニヒレーション型 ECL の実現を念頭に置いた。Eu(tta)<sub>3</sub>phen の電解質溶液を封入した 2 電極型セルに矩形交流電圧を印加したところ、波長 600 nm 付近を中心とする Eu(III) の  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  遷移に由来するシャープな赤色発光が再現性良く観測され、Eu(III)錯体がアニヒレーション型 ECL においても有効な発光材料となり得ることが確認された。

ECL 発光の電圧依存性を評価した結果、βジケトナート Eu(III)錯体の種類によって発光立ち上がり電圧が異なり、各配位子の酸化還元特性が ECL 特性に強く依存していることが明らかとなった。また、PL 測定により観測される発光スペクトルと比較すると、ECL スペクトルにおいても  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  に対応する鋭い発光帯が明瞭に観測され、光励起と電気化学励起で生成する励起状態が本質的に同一であることが示唆された。さらに、ECL 強度が電流増加と相関することから、配位子の酸化還元を通じて生成するラジカルイオン種同士の再結合によって励起状態が形成される、いわゆるアニヒレーション過程が主要機構であると結論づけられた。

加えて、本研究では 2 電極セルにおける各電極の実際の電位をデバイス駆動中その場測定することで、素子動作中に生じる酸化還元過程を直接評価した。その結果、ECL 発現電圧において、各電極電位は配位子の酸化電位および還元電位に位置し、配位子が可逆的に酸化・還元される条件が同時に満たされることが ECL 発現の必要条件であることが示された。すなわち、還元された配位子ラジカルアニオンと酸化された配位子ラジカルカチオンが拡散過程で再結合し、そのアニヒレーション過程によって励起状態が形成され、最終的に Eu(III) イオンへのエネルギー移動を経て赤色発光が得られるという機構が支持された。

しかし、アニヒレーション型 ECL 素子としては依然として発光強度および素子寿命が十分とは言えず、その主因として電解質溶液中で生成する酸化種・還元種の蓄積バランスが影響していることが示唆された。特に還元種の安定性が低く、過剰生成時に失活が進行することで発光強度の低下を招くことが明らかとなった。そこで、矩形交流電圧の Duty 比を制御し、酸化電圧印加時間を長く、還元電圧印加時間を短く設定することで還元種の生成量を抑制した。その結果、最大発光強度はある程度低下するものの、酸化電圧 80% / 還元電圧 20% の Duty 比条件では ECL 寿命が大幅に延長し、発光の持続時間が顕著に改善されることが確認された。これにより、酸化還元種の濃度バランス制御が素子安定化の鍵であることが明確となった。

さらに、 $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$  溶液に  $\text{TiO}_2$  微粒子を添加したところ、ECL 素子の経時劣化が著しく抑制され、発光寿命が未添加系の約 5 倍へと大幅に向上了。これは、 $\text{TiO}_2$  が白色散乱体として光取り出し効率を改善するとともに、錯体還元種と  $\text{TiO}_2$  間の電子移動により還元種・酸化種の蓄積バランスが緩和され、結果として対消滅反応効率が安定化したためと考えられる。以上の結果から、 $\text{Eu}(\text{III})$  錯体におけるアニヒレーション型 ECL では、配位子レベルでの酸化還元活性と  $\text{Eu}(\text{III})$  イオンへの効率的エネルギー移動を両立させることが重要であり、さらに駆動条件の最適化および機能性微粒子の導入が、ECL 素子の高信頼性化に有効であることが示唆された。

本研究の最終目標であるキラル  $\text{Eu}(\text{III})$  錯体を発光種とした円偏光 ECL の実現に向けて、特に高い発光強度と優れた CPL 特性を示した  $\text{Eu}(\text{Dfacam})_3$  錯体とテトラメチルアンモニウム塩 (TMAOAc) の複合体系について、その電気化学応答および ECL 特性を詳細に検討した。しかし現段階では、検討中の電解質溶液 (DMSO, アセトニトリル, PC, NMP など) 中では、配位子レベルでの酸化還元反応性が不十分であり、特に酸化反応の過程の観測に至っていない。そのため、安定な酸化種の生成が抑制され、アニヒレーション ECL に必要となる酸化種・還元種の再結合過程が成立していない可能性が高い。また、共反応剤の併用による ECL 測定も試みたが、おそらく錯体分解や電極界面での副反応が競合し、現状では  $\text{Eu}(\text{III})$  由来の明瞭な ECL 発光は得られていない。これらの結果は、円偏光 ECL の実現において、発光効率とキラル光学特性の両立だけでなく、酸化還元活性種の安定化を指向した分子設計が不可欠であることを示唆している。今後は、特に酸化反応を安定に進行させ得る共存配位子や弱配位性アニオンの導入、さらにはイオン液体環境の活用などにより、電気化学的安定性の向上を図る。併せて分光電気化学測定等による反応中間体の直接観測を進め、ECL 発現機構の解明と材料設計指針の高度化を目指す。

本研究の遂行過程で得られた成果は、希土類錯体の発光制御および電気化学発光応用に関する学術論文 6 報として公表され、さらに国際会議・国内学会において 30 件以上の学術発表として広く共有された。