

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14708

研究課題名(和文) Electrochemiluminescence of organic molecules in water using the bipolar electrolytic micelle disruption method

研究課題名(英文) Electrochemiluminescence of organic molecules in water using the bipolar electrolytic micelle disruption method

研究代表者

ピラニ エレナ (VILLANI, Elena)

東京工業大学・物質理工学院・特任助教

研究者番号：40943618

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：提案された研究計画の目的は、水溶液中の有機分子から電気化学発光(ECL)を生成するための双極性電気化学的方法を開発することです。電気化学的方法論を確立するために、9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)がモデル有機化合物として採用されました。DPAは、酸化還元活性界面活性剤から生成されたミセルに組み込まれ、その後水に溶解され、界面活性剤の酸化後、界面活性剤ミセルの切断により電極表面の近くに放出されます。正電位でスキャンし、シュウ酸などの適切な共反応物が存在する場合、DPAの酸化により水中で発光、つまりECLが生成されます。

研究成果の学術的意義や社会的意義

The proposed research aims to develop a method for the generation of electrochemiluminescence, that is a light emission induced electrochemically, from organic molecules in water, avoiding the use of organic solvents that are toxic and harmful for the environment.

研究成果の概要(英文)：The aim of the proposed research plan is to develop a bipolar electrochemical method for the generation of electrochemiluminescence (ECL) from organic molecules in aqueous solution. 9,10-diphenylanthracene (DPA) was employed as a model organic compound to establish the electrochemical methodology. DPA was incorporated in micelles generated from a redox-active surfactant and then solubilized in water where, after surfactant oxidation, could be released in the proximity of the electrode surface due to the cleavage of the surfactant micelles. Scanning at positive potentials and in presence of a suitable coreactant, such as oxalic acid, DPA oxidation led to the generation of a light emission, namely ECL, in water.

研究分野：Electrochemistry

キーワード：Electrochemiluminescence Bipolar electrochemistry 9,10-diphenylanthracene Organic molecules Redox-active surfactants

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

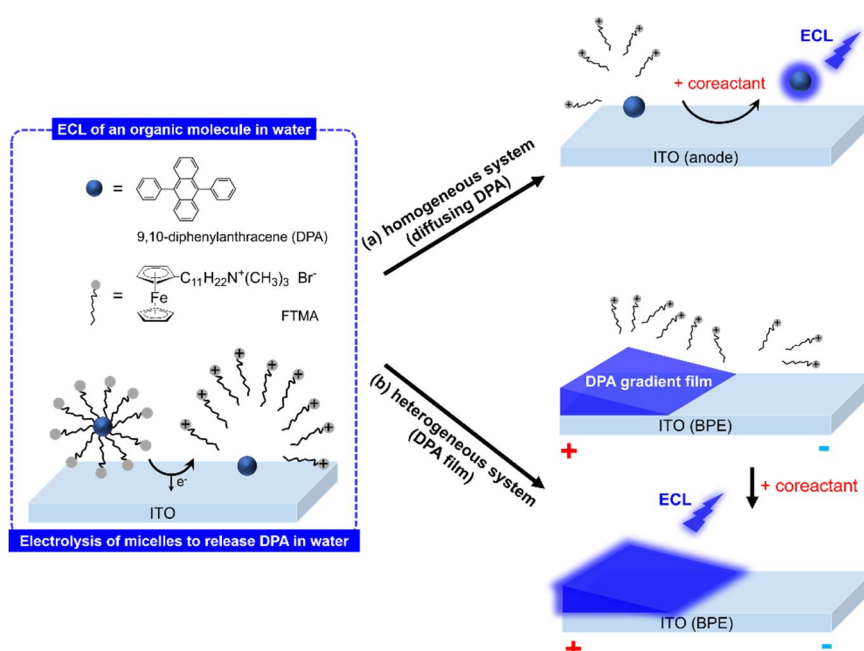
Electrochemiluminescence (ECL) is a light emission triggered electrochemically. Because only inorganic complexes can generate ECL in water, the proposed research plan aims to develop a bipolar electrochemical method for the ECL generation from organic molecules in aqueous solution. Indeed, organic molecules possess promising properties for analytical applications of ECL due to their high photoluminescence efficiency and tunable wavelengths for light emission, but their widespread use is hampered due to their poor solubility in water.

### 2. 研究の目的

The aim of the proposed research plan is to develop a bipolar electrochemical method for the generation of electrochemiluminescence (ECL) from organic molecules in aqueous solution. The method relies on the use of micelles generated by a redox-active surfactant where the organic molecule is entrapped and dissolved in water. Successively, an electrochemical stimulus causes the cleavage of the micelle and the release of the organic molecule onto the electrode surface, generating ECL emission.

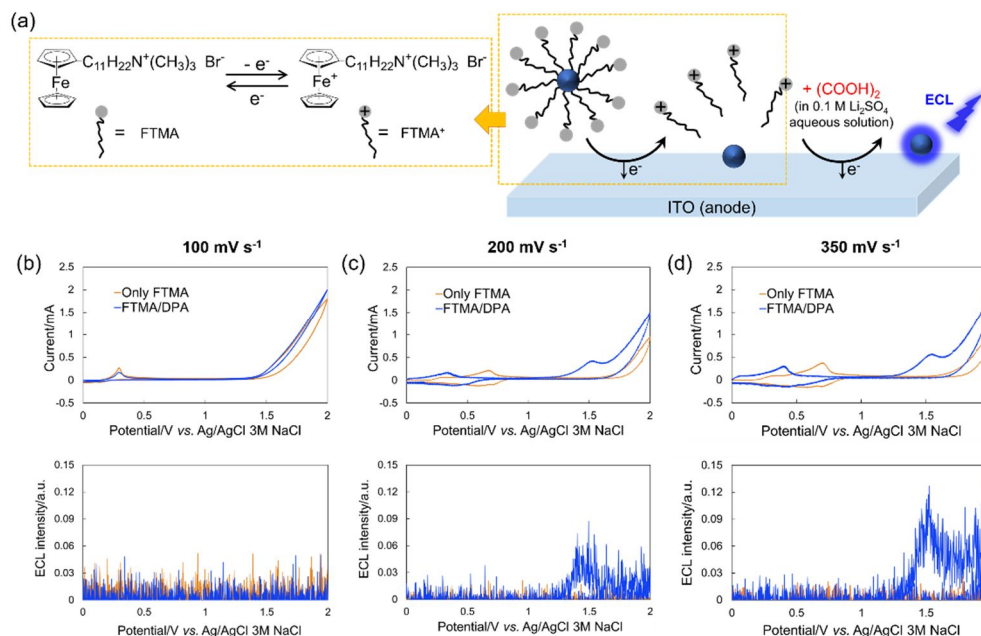
### 3. 研究の方法

9,10-diphenylanthracene (DPA) was employed as a model organic compound to establish the electrochemical methodology. DPA was incorporated in micelles generated from a redox-active surfactant (11-ferrocenylundecyl trimethylammonium bromide – FTMA) and then solubilized in water where, after surfactant oxidation, could be released in the proximity of the electrode surface due to the cleavage of the surfactant micelles. The proposed methodology could be realized either (a) **homogeneously**, having both DPA and the coreactant free to diffuse in solution, and (b) **heterogeneously**, with only DPA immobilized as a thin gradient film prepared through the aid of bipolar electrochemistry, while the coreactant is solely added to the measuring aqueous solution.



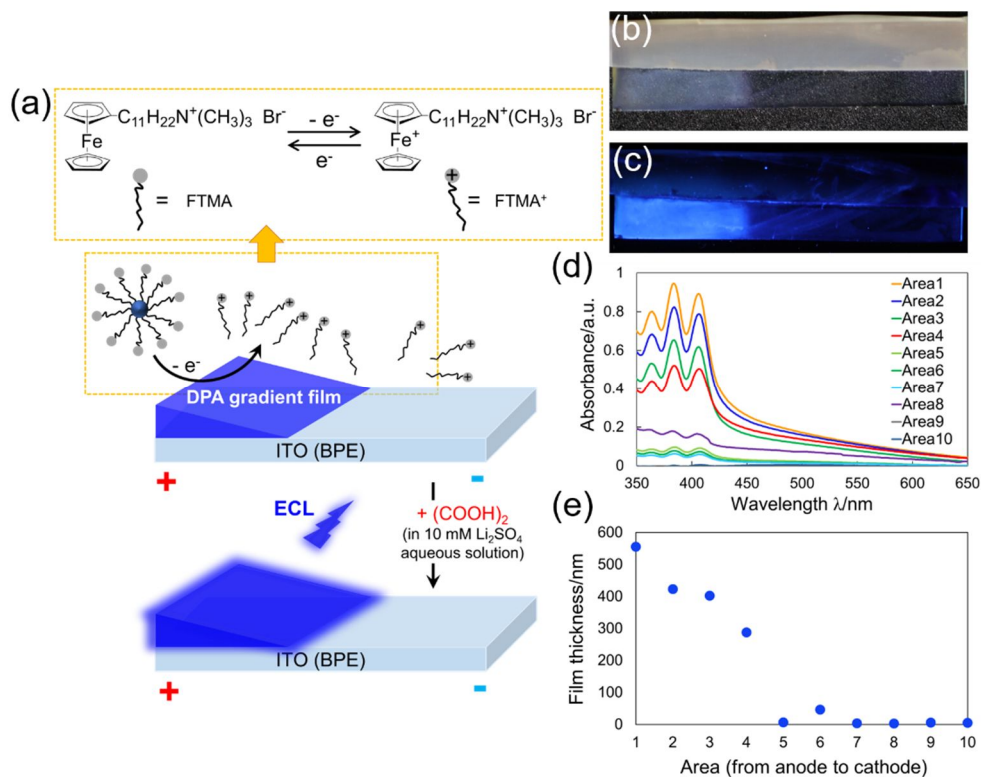
#### 4 . 研究成果

Scanning at positive potentials and in presence of a suitable coreactant, such as oxalic acid ((COOH)<sub>2</sub>), DPA oxidation leads to the generation of a light emission, namely ECL, in water. When the **homogenous** strategy was adopted, ECL emission was observed by increasing the scan rate, meaning that the fast cleavage of the surfactant micelles and the concomitant oxidation of DPA allows for light emission in aqueous solution.



*Homogeneous system to achieve the ECL emission from DPA in water. (a) Schematic representation showing the reversible cleavage of FTMA micelles after redox reaction for the release of DPA in water; the latter successively undergoes an oxidation reaction achieving light generation in presence of oxalic acid ((COOH)<sub>2</sub>) as a coreactant. (b)-(d) Cyclic voltammograms (upper graphs) and relatively ECL emissions (lower graphs) at progressively increased scan rate (100, 200 and 350 mV s<sup>-1</sup>) of an electrolytic solution composed of 0.1 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 mM (COOH)<sub>2</sub>, pH 6, and only FTMA (orange line) or FTMA including DPA (FTMA/DPA, blue line).*

When the **heterogeneous** strategy was adopted, DPA was deposited as a gradient thin film using the bipolar electrochemistry technology only by applying a moderate positive potential to allow surfactant oxidation, with the aim to cleavage the FTMA micelles and release DPA onto the electrode surface. Successively, by adding the coreactant in the measuring aqueous solution and by applying a more positive potential, DPA oxidation leads to ECL emission from the film state.



Heterogeneous system to achieve the ECL emission from DPA in water. (a) Schematic representation showing the reversible cleavage of FTMA micelles after redox reaction for the deposition of DPA as a gradient thin film by using bipolar electrochemistry. (b) Optical photograph of a gradient DPA film and (c) its UV-Vis pattern under irradiation. (d) Absorbance spectra and (e) thickness measurements of a gradient DPA film measured at different areas to underline the gradient feature of the deposited film.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件／うち国際共著 11件／うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Zhenghao Chen, Yaqian Zhou, Elena Villani, Naoki Shida, Ikuyoshi Tomita, Shinsuke Inagi	4. 巻 39
2. 論文標題 AC-Bipolar Electropolymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene in Ionic Liquids	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 4450-4455
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.3c00120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Yulin Shi, Elena Villani, Yequan Chen, Yaqian Zhou, Zhenghao Chen, Altaf Hussain, Guobao Xu, and Shinsuke Inagi	4. 巻 95
2. 論文標題 High-Throughput Electrosynthesis of Gradient Polypyrrole Film Using a Single-Electrode Electrochemical System	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 1532-1540
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.analchem.2c04570	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yaqian Zhou, Elena Villani, Tomoyuki Kurioka, Yanyun Zhang, Ikuyoshi Tomita, Shinsuke Inagi	4. 巻 4
2. 論文標題 Fabrication of luminescent patterns using aggregation induced emission molecules by an electrolytic micelle disruption approach	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Aggregate	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/agt2.202	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Suguru Iwai, Taichi Suzuki, Hiroki Sakagami, Kazuhiro Miyamoto, Zhenghao Chen, Mariko Konishi, Elena Villani, Naoki Shida, Ikuyoshi Tomita, Shinsuke Inagi	4. 巻 5
2. 論文標題 Electropolymerization without an Electric Power Supply	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 66
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s42004-022-00682-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 ピラニ エレナ, 稲木 信介	4. 巻 90
2. 論文標題 バイポーラ電解における測定法・実験手法	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 電気化学	6. 最初と最後の頁 357-364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/denkikagaku.22-TE0007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Elena Villani, Kohei Sakanoue, Yasuaki Einaga, Shinsuke Inagi, Andrea Fiorani	4. 巻 921
2. 論文標題 Photophysics and Electrochemistry of Ruthenium Complexes for Electrogenerated Chemiluminescence	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 116677
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2022.116677	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shirokura Tomoki, Hirohata Tomoki, Sato Kosuke, Villani Elena, Sekiya Kazuyasu, Chien Yu An, Kurioka Tomoyuki, Hifumi Ryoyu, Hattori Yoshiyuki, Sone Masato, Tomita Ikuyoshi, Inagi Shinsuke	4. 巻 135
2. 論文標題 Site Selective Synthesis and Concurrent Immobilization of Imine Based Covalent Organic Frameworks on Electrodes Using an Electrogenerated Acid	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.202307343	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Shirokura Tomoki, Hirohata Tomoki, Sato Kosuke, Villani Elena, Sekiya Kazuyasu, Chien Yu An, Kurioka Tomoyuki, Hifumi Ryoyu, Hattori Yoshiyuki, Sone Masato, Tomita Ikuyoshi, Inagi Shinsuke	4. 巻 62
2. 論文標題 Site Selective Synthesis and Concurrent Immobilization of Imine Based Covalent Organic Frameworks on Electrodes Using an Electrogenerated Acid	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202307343	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Villani Elena, Zhang Yanyun, Chen Zhenghao, Zhou Yaqian, Konishi Mariko, Tomita Ikuyoshi, Inagi Shinsuke	4. 巻 5
2. 論文標題 AC-Bipolar Electrosynthesis and Lumino! Electrochemiluminescence Imaging of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Composite Films	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 6186 ~ 6198
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp.3c00838	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hirohata Tomoki, Shida Naoki, Villani Elena, Ogoshi Tomoki, Tomita Ikuyoshi, Inagi Shinsuke	4. 巻 11
2. 論文標題 Morphologically Controlled Electrochemical Assembly of Pillar[6]quinone Crystals through the Interaction with Electrolytes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/celec.202300480	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Villani Elena, Inagi Shinsuke	4. 巻 44
2. 論文標題 Electrosynthesis with split-bipolar electrodes	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Current Opinion in Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 101443 ~ 101443
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.coelec.2024.101443	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Giagu Gabriele, Fracassa Alessandro, Fiorani Andrea, Villani Elena, Paolucci Francesco, Valenti Giovanni, Zanut Alessandra	4. 巻 191
2. 論文標題 From theory to practice: understanding the challenges in the implementation of electrogenerated chemiluminescence for analytical applications	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Microchimica Acta	6. 最初と最後の頁 359
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00604-024-06413-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計4件(うち招待講演 1件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Villani Elena, 梅津 和将, 富田 育義, 稲木 信介
2. 発表標題 The use of Electrogenerated Chemiluminescence to Map the Distribution of Potential Gradient in Bipolar Electrochemical Systems
3. 学会等名 電気化学会 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Villani Elena, Zhang Yanyun, Chen Zhenghao, Zhou Yaqian, Konishi Mariko, Tomita Ikuyoshi, Inagi Shinsuke
2. 発表標題 AC-Bipolar Electrosynthesis and Luminol Electrochemiluminescence Imaging of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Composite Films
3. 学会等名 10th German-Japan Symposium on Electrosynthesis (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Villani Elena, Zhang Yanyun, Chen Zhenghao, Zhou Yaqian, Konishi Mariko, Tomita Ikuyoshi, Inagi Shinsuke
2. 発表標題 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its composite films: their AC-bipolar electrosynthesis and luminol electrochemiluminescence imaging
3. 学会等名 Electrochemical Society of Japan (ECSJ) Fall Meeting
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Villani Elena
2. 発表標題 Imaging wireless electrode reactions by bipolar electrochemiluminescence
3. 学会等名 91st Annual Meeting of the Electrochemical Society of Japan (ECSJ) (招待講演)
4. 発表年 2024年



〔図書〕 計1件

1. 著者名 Elena Villani, Shinsuke Inagi	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Royal Society of Chemistry	5. 総ページ数 386
3. 書名 Sustainable and Functional Redox Chemistry	

〔産業財産権〕

〔その他〕

Villani Elena profile, Inagi Laboratory <a href="http://www.echem.titech.ac.jp/~inagi/VillaniProfile.html">http://www.echem.titech.ac.jp/~inagi/VillaniProfile.html</a>
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------