

2P031

酸素センサーとして用いられるイリジウム錯体の光誘起電子移動反応 (群馬大院工*, 群馬大 ATEC**) ○長谷部直哉*, 鈴木沙弥香*, 小林 敦**, 吉原利忠*, 飛田成史*

【序】最近, 我々はイリジウム錯体のりん光の酸素消光現象を利用して, がんマウスの低酸素癌腫瘍を選択的に発光イメージングすることに成功した¹⁾。イリジウム錯体を生体内に投与するには, その光反応性を明らかにし知見を得る必要がある。そこで, 本研究では発光波長の異なるイリジウム錯体である Ir(btp)₂(acac) (BTP), Ir(ppy)₂(acac) (PPY), FIrpic (PIC)のアセトニトリル中の光誘起電子移動反応性を明らかにするため, 電子供与体として *N,N*-dimethylaniline (DMA), 電子受容体として 1,4-dinitrobenzene (DNB), nitrobenzene (NB), 1,4-dicyanobenzene (DCB)を用いて, りん光測定, 過渡吸収スペクトル測定を行った。その結果, これらのイリジウム錯体は DNB 及び NB との間で, 光誘起電子移動反応を起こすことが判明した。これらの結果を用いて, 電子移動反応に伴う Gibbs エネルギー変化と電子移動反応性の関係について考察する。

【実験】実験に用いた試料の構造式, 酸化電位 E_{ox} (vs. SCE), 還元電位 E_{red} (vs. SCE)を Fig. 1 に示す。過渡吸収スペクトル測定は, Nd³⁺:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)を励起光, Xe フラッシュランプをプローブ光として行った。

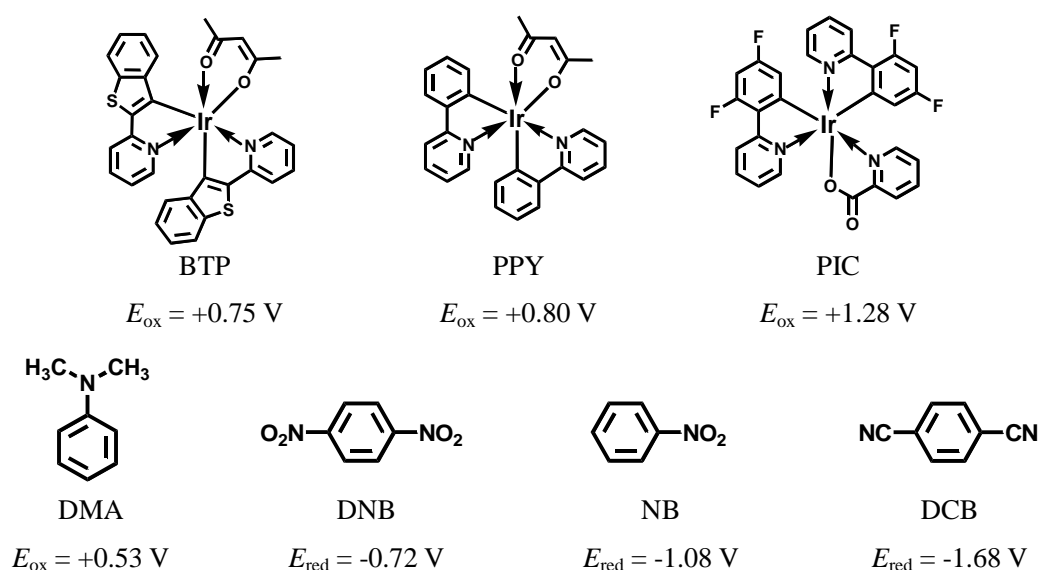


Fig. 1 Chemical structures of sample compounds.

【結果と考察】励起状態の BTP, PPY 及び PIC と電子供与体及び電子受容体との相互作用を調べるため, りん光スペクトル測定を行った。BTP 及び PIC は, DNB 及び NB を添加すると, また PPY は, DNB, NB 及び DCB を添加すると, 濃度の増加に伴ってりん光の消光が観測された。これらの結果から, 励起状態の BTP 及び PIC は DNB, NB と, PPY は DNB, NB 及び DCB と光誘起電子移動反応を起こすことが示唆された。

光誘起電子移動反応が起こると, イリジウム錯体のカチオンラジカルと電子受容体のアニオンラジカルが生じる。これらのラジカルを観測するため, 過渡吸収スペクトル測定を行った。Fig. 2 に PPY についての結果を示す。ここで, DNB^{•-}は 760-900 nm, NB^{•-}は 465 nm, DCB^{•-}は

395 及び 427 nm 付近に吸収ピークを持つことが知られている²⁾。PPY に DNB を添加すると、4.0 μs 後に 800 nm 付近に吸収が残っていることが分かった。これは、 $\text{DNB}^{\cdot-}$ に由来する吸収であると考えられる。また、NB を添加すると 4.0 μs 後に 470 nm 付近に、DCB を添加すると 3.0 μs 後に 400 及び 430 nm 付近に吸収が残っていることが分かり、これらは $\text{NB}^{\cdot-}$ 及び $\text{DCB}^{\cdot-}$ に由来する吸収であると考えられる。同様に、DNB を添加した BTP、DNB 及び NB を添加した PIC においてそれぞれのアニオンラジカルに由来する吸収が観測された。BTP に NB を添加した際、 $\text{NB}^{\cdot-}$ に由来する吸収は観測されなかったが、480 nm 付近において過渡吸収スペクトルのブリーチングが観測されたことから、BTP と NB 間においても電子移動反応が生じていると考えられる。

式(1)の Stern-Volmer の式に基づいて、DNB、NB 及び DCB による三重項 BTP、PPY 及び PIC の消光速度定数 k_q を求めた。また、式(2)の Rehm-Weller の式より、各反応の電子移動の Gibbs エネルギー変化 ΔG_{el} を求めた。得られた結果を Table 1 に示す。また、Fig. 3 に ΔG_{el} に対して k_q 値の対数をプロットした Rehm-Weller プロットを示す。Fig. 3 より、 $\Delta G_{\text{el}} < -0.5 \text{ eV}$ となる反応では、拡散律速反応となることが分かった。また、 $\Delta G_{\text{el}} > -0.5 \text{ eV}$ では、 ΔG_{el} の増加とともに k_q 値が減少することが分かった。

$$\frac{\tau_T^0}{\tau_T} = 1 + k_q \tau_T [\text{Q}] \quad (1)$$

τ_T^0 : [Q]=0 のときの三重項寿命

τ_T : 消光剤濃度[Q]のときの三重項寿命

$$\Delta G_{\text{el}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} - E_T - \delta \quad (2)$$

E_T : Ir 錯体の三重項エネルギー

δ : MeCN 中のクーロン項(0.06 eV)

Table 1 k_q and ΔG_{el} of each reaction.

Compound	$k_q / 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$			$\Delta G_{\text{el}} / \text{eV}$		
	DNB	NB	DCB	DNB	NB	DCB
PIC	1.4	0.66	—	-0.68	-0.32	+0.28
PPY	1.5	1.3	0.092	-0.90	-0.54	+0.06
BTP	1.6	0.24	—	-0.61	-0.25	+0.35

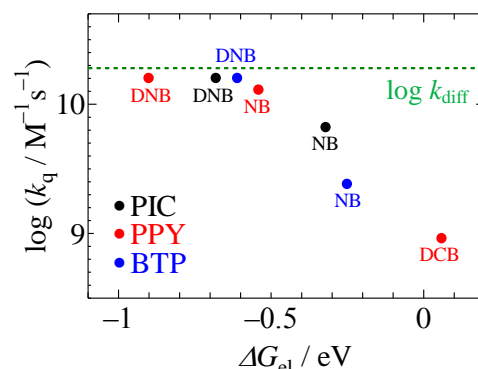


Fig. 3 Rehm-Weller plots.

【参考文献】

- 1) S. Zhang, M. Hosaka, T. Yoshihara, K. Negishi, Y. Iida, S. Tobita, T. Takeuchi, *Cancer Res.* **70**, 4490, (2010)
- 2) T. Shida, *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*, ELSEVIER, (1988).

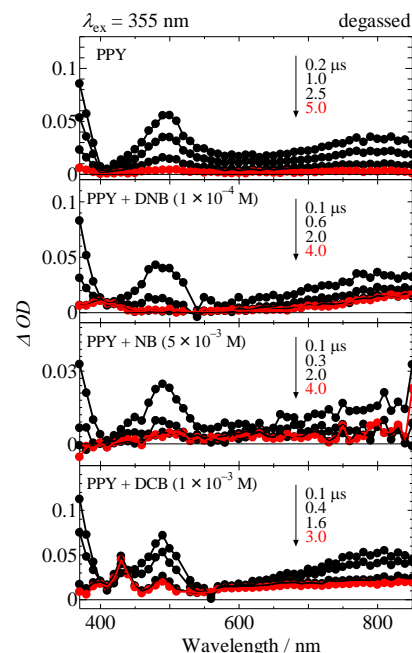


Fig. 2 Transient absorption spectra of PPY in the presence of DNB, NB and DCB in acetonitrile.