

イリジウム錯体の励起三重項状態と酸素分子の相互作用

(群馬大院・工¹, 群馬高専²) 長谷部直哉¹, 小林敦¹, 吉原利忠¹, 出口米和², 堀内宏明¹, 奥津哲夫¹, 飛田成史¹

Interactions between iridium complexes in the excited triplet state and molecular oxygen

(Gunma Univ.¹, Gunma NCT²) Naoya Hasebe¹, Atsushi Kobayashi¹, Toshitada Yoshihara¹, Yonekazu Deguchi², Hiroaki Horiuchi¹, Tetsuo Okutsu¹, Seiji Tobita¹

【序】最近、我々は、イリジウム(III)錯体のりん光が酸素によって消光されることを利用して、担がんマウスの低酸素腫瘍組織を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の酸素プローブとして用いるには、光反応性に関する知見を得るとともに、酸素によるりん光消光機構を明らかにすることが重要である。これまでに、我々は、イリジウム錯体の光誘起電子移動反応性に着目し、電子供与体として *N,N*-ジメチルアニリン(DMA)、電子受容体として 1,4-ジニトロベンゼン(DNB)、ニトロベンゼン(NB)および 1,4-ジシアノベンゼン(DCB)を用いて、3種類のイリジウム錯体 BTP、PPY および PIC の光誘起電子移動反応性を明らかにする研究を行ってきた²⁾。本研究では、その結果を参照しつつ、Fig. 1 に示す 7 種類のイリジウム錯体の酸素によるりん光消光速度定数を測定し、イリジウム錯体の励起三重項状態と酸素分子の相互作用について検討した。

【実験】本研究で用いたイリジウム錯体の構造式および略称を Fig. 1 に示す。りん光寿命は、時間相関単一光子計数法を用いた発光寿命計(Hamamatsu, C11367G)を用いて測定した。励起光には、LED 光源の 365 nm を用いた。酸化還元電位は、サイクリックボルタンメトリー法を用いて測定した。溶媒は、アセトニトリル(MeCN)を用いた。

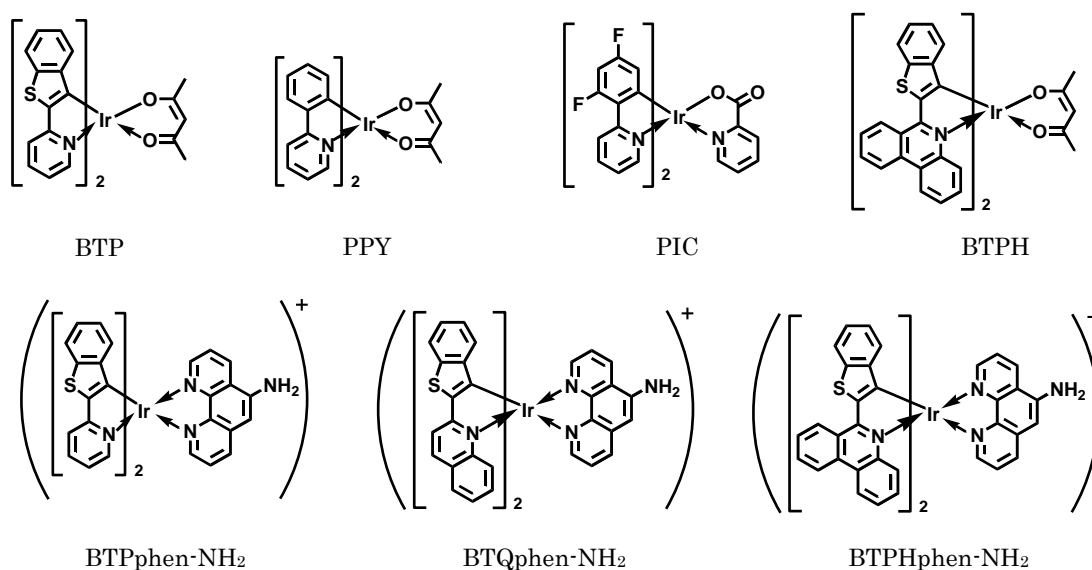


Fig. 1 Chemical structures of iridium complexes used in this study.

【結果と考察】 まず、イリジウム錯体と酸素との反応の k_q 値および ΔG_{el} を求めた。Fig. 2 に Stern-Volmer プロット、Table 1 に得られた k_q 値および ΔG_{el} を示す。酸素によるイリジウム錯体のりん光消光には、エネルギー移動反応と電子移動反応が関与している可能性がある。励起三重項分子から酸素へのエネルギー移動反応は、スピン保存則から拡散律速速度定数(k_{diff})の 1/9 で起こると考えられる³⁾。MeCN 中では、その値は $2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ となる。BTP、PPY および PIC に対して得られた k_q 値は $1/9k_{diff}$ 以上の値を示したことから、光誘起電子移動反応が関与していることが示唆された。Fig. 3 に、これまでに得た電子移動反応系の Rehm-Weller プロット上に、酸素との反応の結果を加えた図を示す(○は電子移動反応系、●は酸素との反応の Rehm-Weller プロット)。Fig. 3 より、 $\Delta G_{el} \leq 0$ の領域では、酸素との反応のプロットが電子移動反応系のプロットと類似していることが分かった。このことから k_q 値が著しく大きい BTP、PPY および PIC では、酸素によるりん光消光は主に光誘起電子移動反応によると考えられる。また、 k_q 値が $1/9k_{diff}$ に近い値となった BTPH、BTPphen-NH₂、BTQphen-NH₂ および BTPHphen-NH₂ では、りん光消光は、主にエネルギー移動反応によると考えられる。

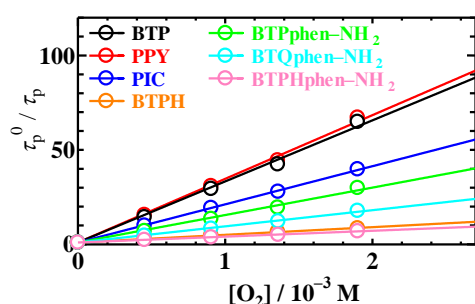


Fig. 2 Stern-Volmer plots of τ_p^0 / τ_p as a function of O₂ concentration for BTP, PPY, PIC, BTPH, BTPphen-NH₂, BTQphen-NH₂ and BTPHphen-NH₂.

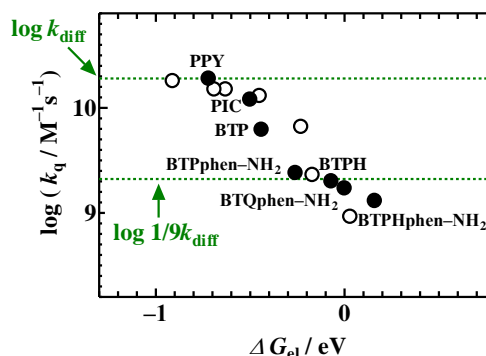


Fig. 3 Rehm-Weller plots for the reactions between iridium complexes in the excited triplet state and molecular oxygen.

Table 1 Triplet lifetimes under N₂ saturated condition (τ_p^0), triplet energies (E_T), oxidation potentials (E_{ox}), k_q and ΔG_{el} for the electron transfer reactions between iridium complexes in the excited triplet state and molecular oxygen in acetonitrile.

Ir complex	$\tau_p^0 / \mu\text{s}$	E_T / eV	$E_{ox} / \text{V vs. SCE}$	$k_q / 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\Delta G_{el} / \text{eV}$
BTP	5.3	+2.02	+0.77	6.1	-0.44
PPY	1.7	+2.36	+0.83	19	-0.72
PIC	1.7	+2.61	+1.30	12	-0.50
BTPH	2.0	+1.72	+0.84	2.0	-0.07
BTPphen-NH ₂	6.1	+2.10	+1.09	2.4	-0.26
BTQphen-NH ₂	5.0	+1.88	+1.13	1.7	+0.00
BTPHphen-NH ₂	2.3	+1.73	+1.14	1.3	+0.16

$$\Delta G_{el} = E_{ox} - E_{red} - E_T - \delta \text{ (reduction potential of oxygen ; } E_{red} = -0.87 \text{ V vs. SCE).}$$

【参考文献】

- 1) S. Zhang, M. Hosaka, T. Yoshihara, K. Negishi, Y. Iida, S. Tobita, T. Takeuchi, *Cancer Res.*, **70**, 4490-4498 (2010).
- 2) 長谷部直哉 他, 第 4 回分子科学討論会, 2P031 (2010).
- 3) P. I. Djurovich, D. Murphy, M. E. Thompson, B. Hernandez, R. Gao, P. L. Hunt, M. Selke, *Dalton Trans.*, 3763-3770 (2007).