

# 学 位 論 文 の 要 旨

論 文 名 Electronic Interactions of Iridium(III) Complexes in the Excited Triplet State with Molecular Oxygen  
(励起三重項イリジウム錯体と酸素分子の電子的相互作用)

氏名 長谷部 直哉

本論文は、全四章から成り、酸素および芳香族電子受容体によるイリジウム錯体のりん光消光機構および積分球を用いた溶液中の一重項酸素の絶対発光量子収率測定法の開発について報告している。

第一章では、イリジウム錯体の電子状態とその応用例、一重項酸素の生成と特徴について概説し、本研究の目的を述べている。

第二章では、酸素および芳香族電子受容体によるイリジウム錯体のりん光消光機構について報告している。イリジウム錯体は、①室温・脱酸素下で高いりん光量子収率を示す、②発光色を変えることができる、③可視光領域に吸収を持つなどの優れた光物性を有するため、有機発光ダイオード(OLED)や光酸化還元触媒として実用化されている。また、酸素濃度によつてりん光強度および寿命が変化するため、低酸素腫瘍組織の発光イメージングや細胞内酸素濃度測定に応用する研究が盛んに行われている。このように、広い分野での応用が期待されているが、イリジウム錯体の電子移動反応性を含む光物理的・光化学的反応性および酸素によるりん光消光機構に関する詳細な研究はほとんど行われていない。本章では、芳香族電子受容体を用いてイリジウム錯体の光誘起電子移動反応性を明らかにした。消光速度定数( $k_q$ )と電子移動反応のギブズエネルギー変化( $\Delta G_{el}$ )の関係を検討したところ、 $\Delta G_{el}$ の減少に伴って  $k_q$  値が増加し、 $\Delta G_{el} \leq -0.8 \text{ eV}$  となる反応では、 $k_q$  値は拡散律速速度定数( $k_d = 2.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )に近くなることが明らかとなった。次に、過渡吸収測定より電子移動反応によって生成するラジカル種の観測を行い、イリジウム錯体と芳香族電子受容体間に電子移動反応が起こることを実証した。しかし、ラジカル収率が 0.10–0.17 と低いことから、中心金属であるイリジウムの重原子効果がラジカル収率に影響を及ぼすことが示された。

次に、酸素によるイリジウム錯体のりん光消光機構について検討した。励起三重項イリジウム錯体と酸素分子が拡散により衝突すると、一重項、三重項および五重項エンカウンター錯体が形成される。このうち一重項エンカウンター錯体のみがエネルギー移動反応を起こし、一重項酸素生成に至る。従って、消光がエネルギー移動反応のみで起こ

る場合、 $k_q$  値は最大で拡散律速速度定数( $k_d$ )の  $1/9$  となり、酸素による消光のうち一重項酸素生成に至る割合( $f_\Delta$ )は1になる。そこで、 $k_q$  および  $f_\Delta$  の値を測定したところ、これらの値が  $\Delta G_{el}$  に依存していることが分かった。 $\Delta G_{el} \geq -0.2 \text{ eV}$  となる領域では、 $k_q < 1/9 k_d$ 、 $f_\Delta = 0.82\text{--}0.97$  となり、りん光消光は一重項経路のエネルギー移動反応により起こることが示された。 $\Delta G_{el} \leq -0.2 \text{ eV}$  の領域では、 $\Delta G_{el}$  の減少に伴って  $k_q$  値が増加したことから、電子移動反応の関与が示唆された。しかし、ラジカル種に由来する過渡信号が観測されなかったことから、電荷移動消光が起きていると考えられる。 $\Delta G_{el} \leq -0.8 \text{ eV}$  となる領域では、 $k_q \geq 4/9 k_d$ 、 $f_\Delta = 0.40$  となり、異なるスピン多重度の電荷移動状態間で項間交差が起きていることが示唆された。

第三章では、積分球を用いた溶液中の一重項酸素の絶対発光量子収率測定について報告している。一重項酸素は、第二章で検討した励起三重項状態の増感剤と酸素分子間のエネルギー移動反応によって生成する。一重項酸素は、活性酸素の一種であり、光化学的・生物学的過程において重要な役割を果たしているため、その光物理的特性に関する知見を得ることは重要である。本研究では、発光量子収率に注目した。これまでの一重項酸素の発光量子収率に関する報告は、相対法に基づいた測定であり、絶対法による測定は行われていない。そこで本章では、積分球を用いた絶対測定に基づいて一重項酸素の発光量子収率を測定することを目的とした。一重項酸素は近赤外光領域(波長  $1270 \text{ nm}$ )にピークを持つ発光を示すため、可視光から近赤外光領域まで高い感度を有する装置が必要である。そこで、 $350\text{--}1100 \text{ nm}$  で測定可能な BT-CCD (back-thinned CCD) および  $900\text{--}1650 \text{ nm}$  で測定可能な InGaAs を検出器に用いた二つのマルチチャンネル検出器を積分球と組み合わせ、可視光から近赤外光領域まで量子収率測定が可能な装置を開発した。この装置と増感剤に PtTFPP を用い、様々な溶媒中の一重項酸素の絶対発光量子収率を測定した。それと同時に相対法による測定も行った。さらに、一重項酸素の発光寿命測定を行い、得られた発光量子収率と発光寿命から、各溶媒中での一重項酸素の放射速度定数および無放射速度定数を求めた。これらの値を相対法によって測定された文献値と比較したところ、良い一致が得られ、今回開発した絶対発光量子収率測定装置の有用性を示すことができた。

第四章では、本研究の総括を述べている。第二章では、イリジウム錯体の電子移動反応性および酸素によるりん光消光機構を明らかにした。第三章では、酸素によるりん光消光によって生じる一重項酸素の発光量子収率、放射速度定数および無放射速度定数の絶対値を求め、本研究で開発した新しい絶対発光量子収率測定装置の有用性を示した。

## Summary

In this thesis, phosphorescence quenching mechanisms of neutral and cationic iridium(III) complexes by molecular oxygen are investigated, and the formation efficiency and the relaxation properties of singlet oxygen produced by phosphorescence quenching of transition metal complexes are revealed.

In Chapter 1, the electronic states of iridium(III) complexes and their application fields, and the formation and characteristic of singlet oxygen are outlined, together with the purpose of this study. Because iridium(III) complexes have excellent properties such as high emission quantum yield, the absorption in the visible region, tunable emission color (blue to near-infrared), and the high oxygen sensitivity, they have received extensive attention as emitting material for organic light-emitting diodes (OLEDs), photoredox catalyst, and biological oxygen probe. To rationally develop novel iridium(III) complexes which can be used for various applications as described above, it is of essential importance to clarify the phosphorescence quenching mechanisms by molecular oxygen and electron transfer reactivities of iridium(III) complexes in the excited states.

In Chapter 2, the phosphorescence quenching of neutral and cationic iridium(III) complexes by molecular oxygen and aromatic electron acceptors (AEAs; 1,4-dinitrobenzene (DNB), nitrobenzene (NB), and 1,4-dicyanobenzene (DCB)) was investigated in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . The phosphorescence quenching rate constant ( $k_q$ ) by AEAs increased with decreasing Gibbs energy change ( $\Delta G_{\text{el}}$ ) of electron transfer and gave a limiting diffusion-controlled rate constant ( $k_d$ ) of  $2.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . The products of photoinduced electron-transfer reactions were confirmed by taking the transient absorption measurements, although the separated ion yields were as low as 0.10–0.17. The relatively-small separation yields were attributed to efficient recombination reaction in the radical ion pair, which might originate from heavy-atom effects of the central Ir(III) ion. It was revealed that two competing pathways (noncharge-transfer (nCT) and charge-transfer (CT) channels) are involved in the phosphorescence quenching of iridium(III) complexes by molecular oxygen. For the Ir(III) complex/ $\text{O}_2$  systems with  $\Delta G_{\text{el}} \geq -0.2 \text{ eV}$ , the  $k_q$  values were less than  $(1/9)k_d$  ( $k_d = 4.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  for Ir(III) complex/ $\text{O}_2$  system) and the fractions ( $f_\Delta$ ) leading to formation of  $^1\text{O}_2$  in the oxygen quenching approached unity (0.82–0.97). These results demonstrate that the nCT channels through the singlet encounter complex are the main deactivation route. The systems with  $\Delta G_{\text{el}} \leq -0.2 \text{ eV}$  gave a similar  $\Delta G_{\text{el}}$  dependence of

$\log k_q$  as the Ir(III) complex/AEA systems, suggesting the involvement of electron transfer. However, the transient signal due to the iridium(III) cation radical was not observed, which suggests that the phosphorescence quenching of iridium(III) complexes by molecular oxygen proceeds through a CT interaction. For the systems with  $\Delta G_{el} \lesssim -0.8$  eV, the limiting  $k_q$  value was over  $(4/9)k_d$  and the  $f_\Delta$  values were larger than 0.25 ( $f_\Delta = 0.40$ ). These results suggested the involvement of  $^1O_2$  formation through intersystem crossing between singlet, triplet, and quintet CT complexes.

As described in Chapter 2, singlet oxygen ( $^1O_2$ ) is produced in the phosphorescence quenching of the excited triplet iridium(III) complexes by molecular oxygen. It is one of the reactive oxygen species and plays an important role in various photochemical and biological processes. Therefore, it is important to clarify the photophysical properties of  $^1O_2$  produced under the presence of transition metal complexes.

In Chapter 3, a new integrating sphere instrument was developed for the measurements of absolute emission quantum yield from the visible to near-infrared region ( $\lambda = 350\text{--}1650$  nm). This system is equipped with two spectrally calibrated photonic multichannel analyzers using a back-thinned charge-coupled device (BT-CCD) and InGaAs detectors. Using this instrument and platinum(II) meso-tetra(pentafluorophenyl)porphine (PtTFPP) as a photosensitizer, the absolute quantum yield ( $\Phi_p^{^1\Delta}$ ) of the  $a^1\Delta_g$  ( $v' = 0$ )  $\rightarrow$   $X^3\Sigma_g^-$  ( $v'' = 0$ ) emission at 1270 nm from singlet molecular oxygen in various solvents was measured. The quantum yields  $\Phi_p^{^1\Delta}$  in  $CCl_4$  and  $CS_2$  under infinite dilution of PtTFPP were determined to be  $2.2 \times 10^{-2}$  and  $6.4 \times 10^{-2}$ , respectively. In addition, the relative quantum yields in the other solvents were determined using the  $\Phi_p^{^1\Delta}$  value in  $CCl_4$ . From the  $\Phi_p^{^1\Delta}$  values and lifetimes of  $^1O_2$ , the radiative and nonradiative rate constants of  $^1O_2$  ( $k_r^{^1\Delta}$  and  $k_{nr}^{^1\Delta}$ , respectively) were evaluated. The obtained  $\Phi_p^{^1\Delta}$  and  $k_r^{^1\Delta}$  values were compared with the literature values determined based on the relative method.

In Chapter 4, the results obtained in this study are summarized.