The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Luminescence Enhancement of a Water-Soluble Iridium(III) Complex by Polymers
Author(s)	小西, 孝治
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48788
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏　　名	小　西　孝　治（こにし　こうじ）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　２１７８３　号
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 理学研究科高分子科学専攻
学　位　論　文　名	Luminescence Enhancement of a Water-Soluble Iridium (III) Complex by Polymers （高分子による水溶性イリジウム（III）錯体の発光増強）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　原田　　明 （副査） 教　授　青島　貞人　　教　授　山本　　仁

論　文　内　容　の　要　旨

イリジウム錯体は一般に長寿命で燐光発光することで知られている。そのため、様々な配位子を有するイリジウム錯体が合成されてきた。しかしながら、これまでに水中で高効率発光するイリジウム錯体はほとんど報告されていない。本研究ではこのようなイリジウム錯体の性質を利用し、錯体の周りをかさ高い 1-（3'-（2"-ピリジル）フェニル））-3,5-ジ（4'-カルボニル）ベンジル配位子で覆うことにより、自己消光を防ぎ、水中において高効率で発光する水溶性イリジウム錯体 **1** を合成した（Figure 1）。

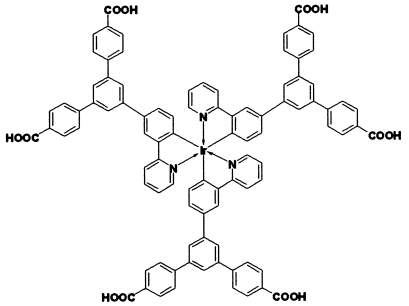

Figure 1. Water-soluble iridium(III) complex **1**.

水溶液中におけるイリジウム錯体の周囲の環境を変え、錯体の発光特性を制御するために、イリジウム錯体水溶液中に種々の水溶性高分子を添加することによる錯体 **1** の発光特性評価をおこなった。錯体 **1** 水溶液中に種々の高分子を添加したところ、高分子の種類によって発光強度の変化が観察された。ポリエチレングリコール Mw 3000（PEG3000）またはポリアリルアミン塩酸塩 Mw 3000（PAH3000）を添加すると、錯体 **1** の発光強度は高分子無添加の場合と比較して、約３倍に増加した。また、高分子濃度が 0.6 mM のときに最大発光強度を示した（Figure 2）。ポリアクリル酸ナトリウム塩 Mw 5100（PAA5100）添加の場合は、錯体 **1** の発光特性にほとんど影響を与えなか

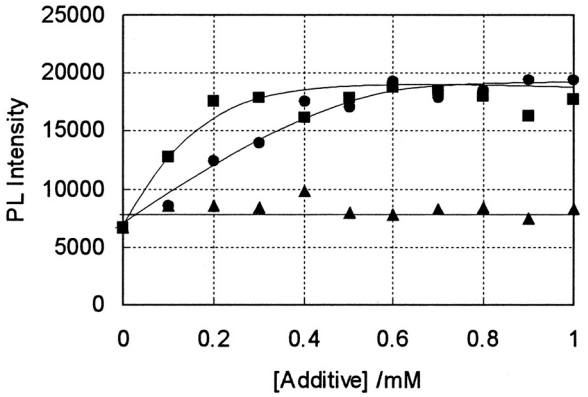

Figure 2. Changes of photoluminescence intensities of **1** in basic aqueous solutions by the addition of water-soluble polymers ： PAH3000（■），PEG3000（●），and PAA5100（▲）. pH was set at 12.5. λ_{ex}＝360 nm. [**1**]＝1.0×10^{-5} M.

った。

錯体の発光に影響を与えた高分子であるPEGおよびPAHの分子量を変えたときの錯体1の発光特性について研究した。ここでは、Mw 200、400、600、1000のPEGおよびその単量体であるエチレングリコール（それぞれPEG200、PEG400、PEG600、PEG1000、EGとする）およびPAHの単量体であるアリルアミン塩酸塩（AH）が参照として用いられた。まず、PEGに関して、それらの分子量を増大させるとともに発光量子収率（Φ）と発光寿命（τ_0）は増大した（EGΦ＝0.18、τ_0＝1.48μs；PEG200Φ＝0.18、τ_0＝1.50μs；PEG400Φ＝0.19、τ_0＝1.54μs；PEG600Φ＝0.22、τ_0＝1.65μs；PEG1000Φ＝0.25、τ_0＝1.66μs）。錯体1の水溶液中にPEG3000を添加したとき、錯体1のΦとτ_0は最大となった（Φ＝0.29、τ_0＝1.69μs）。また、同様にAHではΦ＝0.17、τ_0＝1.44μsであり、PAH3000ではΦ＝0.30、τ_0＝1.64μsと増大した。

錯体1の発光強度は、錯体水溶液に分子量の異なるPEGおよびPAHのような特定の種類の高分子を添加し、錯体周囲の環境を変えることによって制御可能であることがわかった。

論文審査の結果の要旨

イリジウム錯体は一般に高効率発光することで知られている。そのため、様々な配位子を有するイリジウム錯体が合成されてきた。しかし、これまでに水中で高効率発光するイリジウム錯体はほとんど報告されていない。本論文ではこのようなイリジウム錯体の性質を利用し、錯体の周りをかさ高い1-(3'-(2"-ピリジル）フェニル））-3,5-ジ（4'-カルボニル）ベンジル配位子で覆うことにより、自己消光を防ぎ、水中において高効率で発光する新規な水溶性イリジウム錯体を合成した。水溶性イリジウム錯体の光物性について検討したところ、錯体の発光強度および発光寿命ともに*N,N*-ジメチルホルムアミド中よりも塩基性水溶液中の方が大きいことがわかった。これらの結果は、高pHにおいて、錯体末端のカルボン酸の解離により静電子間反発が強められたため、錯体の凝集を抑制していることを示している。

水溶液中でのイリジウム錯体の発光効率をさらに向上させるために、異種の水溶性高分子を錯体水溶液中に添加した。これにより、水溶液中における錯体周囲の環境を変え、錯体の発光特性を制御できるものと考え、発光特性評価をおこなった。錯体水溶液中に異種の高分子をそれぞれ添加したところ、添加高分子の種類によって錯体の発光強度に変化が現れた。ポリエチレングリコールまたはポリアリルアミン塩酸塩を添加すると、錯体の発光強度は高分子無添加の場合と比較して、最大で約3倍に増加した。ポリアクリル酸ナトリウム塩添加では、錯体の発光特性にほとんど影響を与えなかった。

錯体の発光に影響を与えた高分子であるポリエチレングリコールの分子量を変えたときの錯体の発光特性について検討した。異なる平均分子量を有するポリエチレングリコールを添加したところ、分子量を増大させるとともに錯体の量子収率および発光寿命は増大した。より高分子量のポリエチレングリコールを添加した方が、錯体の周囲を容易に取り囲むことができ、高分子のかご効果が大きくなったものと考えられる。

錯体の発光特性は、錯体水溶液にポリエチレングリコールおよびポリアリルアミン塩酸塩のような特定の種類の高分子、およびそれらの分子量を変えた高分子を添加することによって、制御可能であることがわかった。このような特性を活かし、光機能性を有する高分子フィルム材料としての応用が期待される。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。