

有機光増感剤ナノ粒子膜の作製と一重項酸素発生能の評価

環境ナノ材料研究室：川島由香里（07102986）

指導教員：高橋由紀子、佐藤一則

[序論]

一重項酸素は活性酸素の一種であり、電子励起した酸素分子である。基底状態の三重項酸素より $22.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ だけ高いエネルギーを有するので、反応性も高く、 1270 nm の発光を伴って失活し基底状態に戻る。また、空の π^* 軌道ももっているため、二電子酸化反応がおこりやすいという性質も持つ。¹⁾ 現在、光線力学的治療、有毒分子の光酸化分解などに役立つことがわかっている²⁾。一重項酸素は、可視光照射により光増感剤が励起一重項状態 (S_1) に励起され、項間交差により励起三重項状態 (T_1) となり、 T_1 から三重項基底状態の酸素分子にエネルギー移動が起こることで発生する。その寿命は、水中では $3.3 \mu\text{s}$ 、大気中では約 60 m 秒、真空中では 45 分 とされている。今までの一重項酸素の利用はほとんど溶液中であり、気相中での発生法は、担体に含浸させた光増感剤に酸素ガスを流し、光照射を行うというものであった。これには試薬量の調整が困難であることや、担体自体が一重項酸素を失活させてしまうなどの問題があった。

本研究室で作成された光増感剤ナノ粒子膜は、ナノ粒子分散液を作製し、メンブレンフィルター上に、厚さ数百 nm の均一な薄膜として保持することができる。本法では試薬量の調整が容易かつ、膜表面に増感剤 100% として塗布でき酸素ガスを用いずに大気条件下で一重項酸素の発生が可能となる。

また、9,10-Anthracenedipropionic acid (ADPA) を一重項酸素が [2+4] 環化付加により 1:1 で定量的に一重項酸素と反応し、 400 nm 付近の吸収が減衰するため解析用のプローブとして使用した (図 1)。

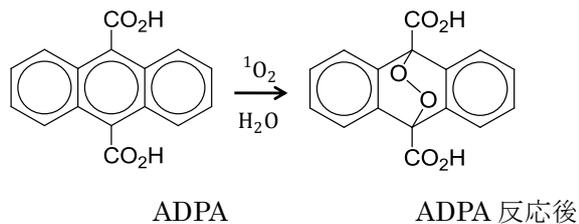


図 1 ADPA と一重項酸素の反応

[実験方法]

1. 有機光増感剤ナノ粒子膜の製膜

まず、各光増感剤 (図 2) を $0.2\text{--}2 \text{ mM}$ に調製した。親水性試薬はイオン交換能をもつアルミナやシリカなどのナノ担体に担持させセルローズ混合エステルメンブレンフィルター (孔径 $0.1 \mu\text{m}$) に吸引濾過した。また、疎水性試薬は攪拌されている水 10 ml にマイクロシリンジを用いて射出し、ナイロンメンブレンフィルター (孔径 $0.2 \mu\text{m}$) に吸引濾過し、光増感剤ナノ粒子膜を得た。

親水性試薬	疎水性試薬
<p>メチレンブルー (MB)</p>	<p>テトラフェニルポルフィリン (TPP)</p> <p>プロトポルフィリン IX (PpIX)</p>
<p>ローズベンガル (RB)</p>	

図 2 使用した増感剤

2. 光消色実験

この実験では光増感剤ナノ粒子膜と ADPA を塗布したスライドを、スパーサーを介して空間的距離をあけて向かい合わせ、上から光を照射することで膜とスライドの間で一重項酸素を発生させた (図 3)。

まず、一つ穴ホールスライドガラスを $80 \text{ }^\circ\text{C}$ に暖めておいたホットプレート上に置き、 1 mM ADPA (NaOH) 溶液 $100 \mu\text{l}$ を窪み部分に乗せビーカーで蓋をした。表面が乾燥したらホットプレートから下ろし更に乾燥させた。ここで得たスライドを装置に取り付け、可視光を当てた。瞬間マルチ測光システム (大塚電子, MCPD-3700) を用いてスライドの透過吸収強度を経時測定し、ADPA の一重項酸素との反応を追跡した。

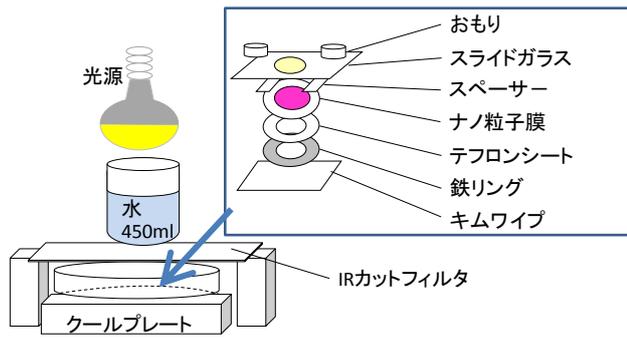


図3 光消色実験装置

[結果と考察]

1. RB ナノ粒子膜の製膜条件の最適化

溶液の pH、アルミナ分散液の添加量、RB 溶液の添加量、静置時間の四要素を変化させた際の RB の捕集率をランバート・ベールの式を用いて求めた。その結果、最適条件 2 mM RB 100 μl, 0.5 M グリシン緩衝液 (pH2.9), アルミナ分散液 30 μl, 静置時間 30 秒において捕集率 100 %を得た。

2. ADPA を用いた光消色実験

図4にADPA退色試験の結果を示す。光増感剤5種全てにおいて、光増感剤ナノ粒子膜を用いた方がADPAを著しく退色させた。この結果よりナノ粒子膜から一重項酸素が発生し大気中に放出されているといえる。

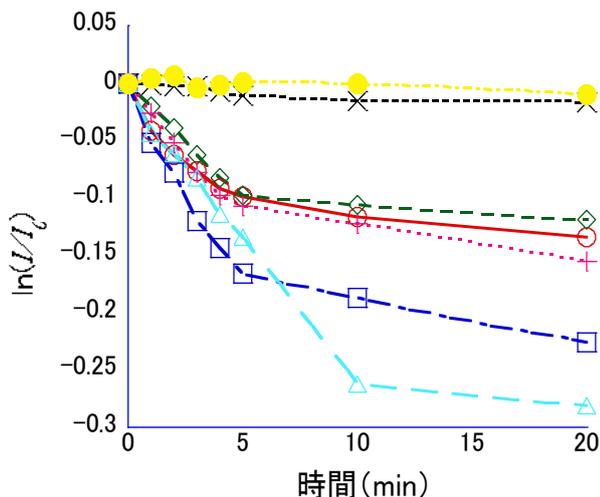


図4 ADPA 退色試験

(黄色○：メンブレンフィルター，黒×：ナイロンメンブレンフィルター，緑□：PpIX，赤○：ルブレン，ピンク+：MB，水色：RB，青□：TPP)

3. RB ナノ粒子膜による BR 光消色実験

図6にBRの構造式、図7にBR退色試験の結果を示す。レーザープリンタ用色素としてよく用いられている⁴⁾BRにおいても色素の退色が確認できた。

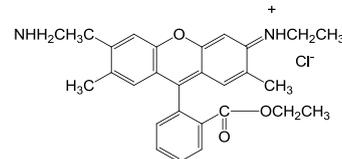


図5 ベーシックレッド (BR) 構造式

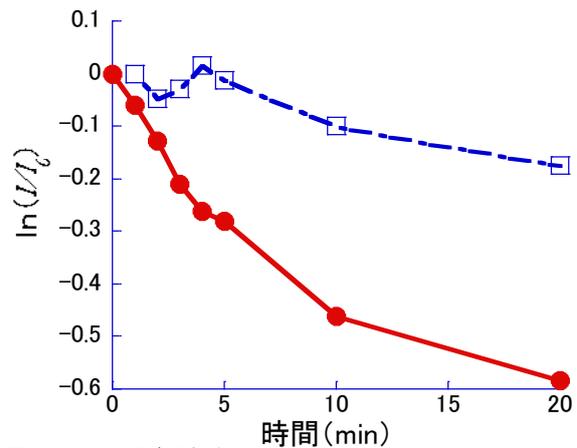


図6 BR 退色試験

(青□：メンブレンフィルター，赤○：RB)

[結論]

RB 光増感剤ナノ粒子膜の最適条件を決定した。一重項酸素のプロープである ADPA により、親水性試薬 RB、MB および、疎水性試薬ルブレン、TPP、PpIX のナノ粒子膜からの一重項酸素の大気条件下での放出を確認した。また、それぞれの ADPA 消色反応における一次反応速度定数を求めた。RB ナノ粒子膜から発生した一重項酸素により BR は退色した。

[参考文献]

- 1) 日本化学会編 “活性酸素種の化学” 季刊化学総説 No. 7 学会出版センター, 1990
- 2) K.Ishii, Y.Kikukawa, M.Shiine, N.kobayashi, T.Tsuru, Y.Sakai, A.Sakoda, Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 2975-2981
- 3) Barbara A. Lindig, Michael A. J. Rodgers, A Paul Schaap, J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 5590-5593
- 4) 西久雄著 “色素の化学 インジゴからフタロシアニンまで” 共立出版, 1985