

亜鉛ポルフィリン化合物の単一ナノ粒子分光

(○奈良先端物質創成¹、台湾・國立交通大學理²、東北福祉大³)宇和田貴之^{1,2}、細川陽一郎¹、岡野和宣^{1,3}、増原宏^{1,2}

[序] 生細胞のような不均一系における化学反応を、高空間分解能、非浸襲、かつあるがままにモニターすることの可能な微小センサーの開発が近年強く求められている。そのためには、検出素子の微小化および検出手法の確立が重要である。近年我々は、金属ポルフィリン化合物がその金属イオンと第三の有機分子との配位結合により光学特性が変化することに着目し[1]、これをナノ粒子化し検出子の最小化を図り、単一粒子分光により粒子一粒レベルで分光測定することで、高空間分解能有機低分子分光センシングの実現を目指して近年研究を進めている。また、本目的下においてナノ粒子化が光学特性におよぼすサイズ効果の検討は不可欠であり、単一粒子分光による粒子サイズと光学特性とを直接対応させては得られる結果は重要である。本発表では再沈殿法により作製した亜鉛ポルフィリン化合物のナノ粒子の光学特性を、単一粒子分光測定により調べた結果について報告する。また、本手法により単一粒子レベルでの有機低分子の検出に成功したので報告する。

[実験] 再沈殿法によりポルフィリンナノ粒子を作製した。100~400 μl の Zinc (II) 5,10,15,20-Tetraphenyl - 21H, 23H-porphine (Zn(TPP); Sigma-Aldrich)の THF 溶液(2 mM)をマイクロシリンジにて 10 ml の純水中に急速注入した[2]。コロイド水分散液は恒温槽にて 60°Cで 1 時間静置した。粒径、粒子形状とそれらの分布は、コロイドをガラス基板上にキャストした試料を原子間力顕微鏡(Nanoscope III a, Veeco Inc.)で観察し評価した。ナノ粒子集団系の光学特性は紫外可視吸光度計(U-3310, Hitachi)により調べた。粒子一粒ごとの光学特性は、コロイドをスピコートによってガラス基板上に粒子を分散・固定し、暗視野照明レイリー散乱顕微分光システム[3]により広帯域 (400-800 nm) の光散乱スペクトルを測定し調べた。ポルフィリンナノ粒子のセンサーとしての特性を調べるため、粒子を覆う媒体を純水から 1 mM buthylamine 水溶液 (Sigma-Aldrich)へと変化させ、同一の粒子についてスペクトル変化を調べた。

[結果と考察] 粒子作製時の Ze(TPP) THF 溶液の注入量を 400 μl として得られた Ze(TPP)ナノ粒子コロイドの吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。コロイドの吸収スペクトルは溶液のそれと比べてベースが浮き上がり、また溶液においては 400 nm 近傍に見られる Soret 帯が分裂すると共に、550-650 nm 近傍に見られる Q 帯が長波長側へとシフトしていることが確認された。これはこれまでに報告されているポルフィリン化合物ナノ粒子コロイドの吸収スペクトルの特長とよく一致しており、ナノ粒子が作製されたことを示唆している[1]。AFM 測定により得られた Ze(TPP)ナノ粒子の平均粒径は 130 nm であることが分かった。また粒子同

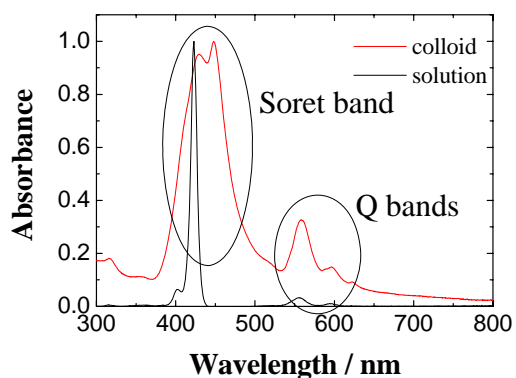


Figure 1 得られた Zn(TPP)ナノ粒子コロイドおよび 10 μ M Zn(TPP) THF 溶液の吸収スペクトル

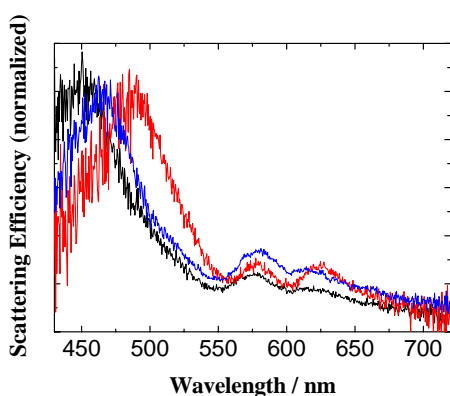


Figure 2 三つの単一 Zn(TPP)ナノ粒子の光散乱スペクトル

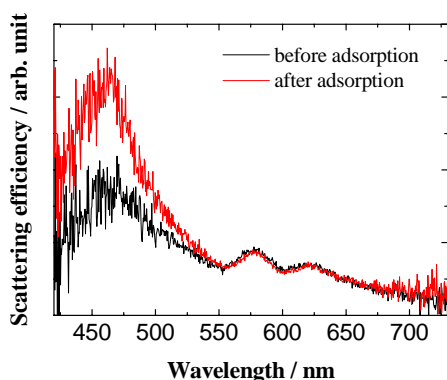


Figure 3 ブチルアミン吸着に伴う単一 Zn(TPP) ナノ粒子の光散乱スペクトル変化

士の凝集は確認されず、粒子は水中にて安定に分散していると考えられる。

単一 Zn(TPP) ナノ粒子の光散乱スペクトル例を Fig. 2 に示す。スペクトルは一粒ごとに異なったものとなるのが分かる。そこで多数の単一粒子について調べた結果、Soret 帯、Q 帯のピーク波長および Soret 帯と Q 帯の散乱光強度の相対比が粒子ごとに異なることが分かり、また Soret 帯のピーク波長は 450 nm 近傍を中心として分布していた。この粒子ごとに異なる光散乱スペクトルの由来は、サイズに依存した光学的な効果(Mie 散乱)またはサイズ毎に異なる分子会合状態の違いによる電子状態の変化、あるいはそれらの複合的な要因によるものと考えられる。

単一 Zn(TPP) ナノ粒子を用いた低分子センシングの結果を Fig. 3 に示す。粒子周辺媒体を純水から 1.0 mM ブチルアミン水溶液へと置換することで、Soret 帯と Q 帯の相対強度が増大し、また Soret 帯のピーク波長は短波長側へとシフトすることが分かった。これは、粒子表面へのアミン吸着により Zn(TPP) の電子状態または結晶相が変化することで、粒子の光学特性が変化したと考えられる。この結果は、単一ポルフィリンナノ粒子によってその周囲の有機低分子の変化を検出できることを示しており、現在、検出能およびその粒子サイズ依存性を検討している。

以上のように、亜鉛ポルフィリンナノ粒子の作製に成功し、単一粒子分光により光学特性へのサイズ効果を示唆する結果が得られ、この解明は今後の重要な課題となる。また、作製したナノ粒子一粒レベルでの有機低分子検出に成功し、ナノ空間センサーとしての展開が期待される。当日はナノ粒子作製条件を変化させ粒子サイズを変化させて同様の実験を行った結果についても報告する。

[参考文献]

1. Zhang, C.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11548.
2. Uwada, T.; Hosokawa, H.; Takizawa, N.; Okano, K.; Masuhara, H. *Proc. SPIE* **2008**, 6865, 68651.
3. Uwada, T.; Toyota, R.; Asahi, T.; Masuhara, H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1549.
4. Gong, X.; Milic, T.; Xu, C.; Batteas, J. D.; Drain, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14290; Drain, C. M.; Smeureanu, G.; Patel, S.; Gong, X.; Garnod, J.; Arijeloyea, J. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1834.