

2P062

Ion-association 法によるポルフィリンナノ粒子の創製と キャラクタリゼーション

(鹿児島大院理工) ◦Myint Thein Tun, Kwati Leonard, 宮元 誠, 蔵脇淳一

【序】有機ナノ粒子を創製する手法として、レーザーアブレーション法や Ion-association(イオン会合)法、再沈殿法など種々の方法がこれまでに行われてきた。有機ナノ粒子作成法の一つである Ion-association 法は、カチオン性の色素やポルフィリンとテトラフェニルホウ酸イオンのようなアニオンのイオン会合により有機ナノ構造を形成する方法であり、Kimura ら¹⁾により詳細な研究が行われている。本研究では、カチオン性のポルフィリンを用いて Ion-association 法により有機ナノ粒子を創製し、そのキャラクタリゼーションを行った。本研究は、容易にサイズ制御された光機能分子-たんぱく質ナノ複合体を作成する手法を確立するための基礎研究として行った。

【実験】本研究では、カチオン性のポルフィリン分子として 5,10,15,20-tetrakis (N-methylpyridinium-4-yl)porphine (TMPyP, Fig.1)を、対アニオンとして sodium tetrahydroborate (NaBH₄)や tetrakis(4-fluorophenyl)borate (TFPB)を用いた。分散安定剤としては、樹状分子(デンドロン)やポリビニルピロリドン (PVP) を使用した。[TMPyP]および[TFPB]は 1×10^{-4} M に調整し、vol%を変化させて吸収および蛍光スペクトルの測定や TEM 画像の測定を行った。

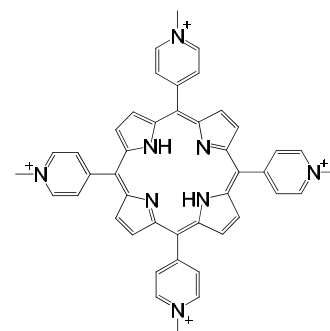


Fig.1 TMPyP の構造式

【結果および考察】水溶液中での TMPyP-TFPB 会合体と、TMPyP- NaBH₄ 会合体系の吸収スペクトルを測定した結果、双方の会合体系で TMPyP のソーレー帯のピーク波長が 421 nm から 443 nm に長波長シフトした(Fig. 2)。TMPyP-TFPB 会合体系での Q 帯は長波長シフトしたのに対し、TMPyP-NaBH₄ 会合体系では波長シフトしないバンド、短波長シフトするバンド、長波長シフトするバンドが観察された。会合体における Q 帯の波長シフトについては考察中である。また、TMPyP-TFPB 会合体系の蛍光スペクトルを測定したところ、TMPyP のみの蛍光強度に対して

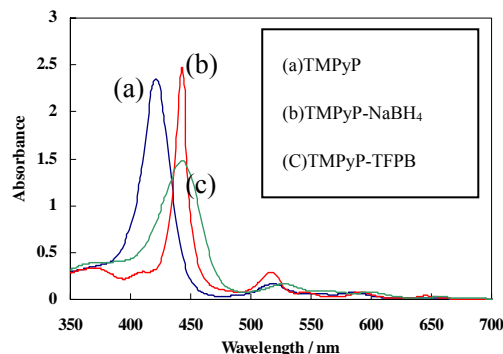


Fig. 2 吸収スペクトル

減少することがわかった。Fig.3 に示すように、分散剤としてデンドロン(PVP)を添加して TMPyP-TFPB 会合体及び TMPyP-NaBH₄ 会合体を形成させたところ、TMPyP/TFPB (NaBH₄)/デンドロン(PVP)の vol% の変化に伴い、吸収ピークの 443nm から 435nm への短波長シフトが観測された。TEM 画像の結果は、デンドロン(PVP)分散剤不在下では直径 15 ~ 100 nm を有する様々なサイズの TMPyP 粒子が観察されたのに対し、デンドロン(PVP)分散剤が存在すると直径 40 nm のサイズを有する粒子がほぼ均一分布していることがわかった(Fig. 4 と Fig.5)。このことから TFPB を用いた系では沈殿の生成が抑制されナノ粒子の生成が確認でき、デンドロン(PVP)が何らかの形でサイズを制御していると考えられる。また、デンドロン(PVP)の vol% の増加に伴い吸収スペクトルのソレー帯のピーク波長が 435 nm 付近までシフトし、また蛍光スペクトルでは、蛍光強度が強くなることもわかった。それに対し、NaBH₄ を用いた系では PVP 添加により沈殿の生成を抑制することができず、細かい粒子の浮遊した懸濁液が観察された。このことは、イオン会合体と PVP との相互作用に最適条件があることを示唆している。

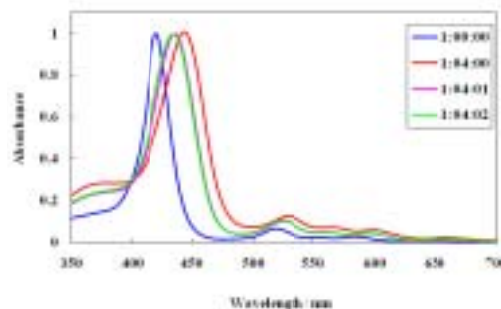


Fig.3 TMPyP/TFPB/PVP 系の吸収スペクトル



Fig. 4 TMPyP ナノ粒子の TEM 画像

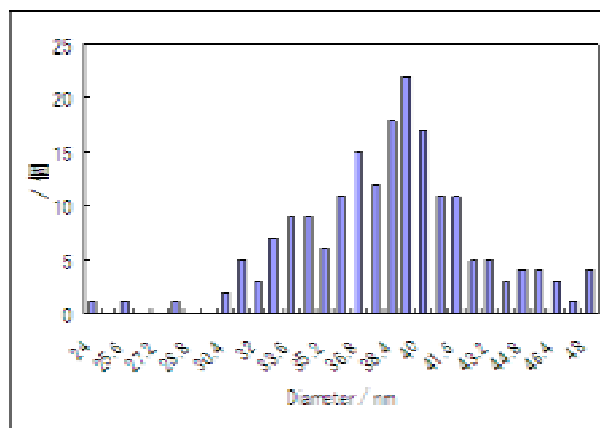


Fig. 5 TMPyP ナノ粒子のサイズ分布

【参考文献】 1)Z-M. Ou, H. Yao and K. Kimura, Chem. Lett., **35**, 782 (2006):

J.Photochem.Photobiol.: Chemistry, **189**, 7 (2007).