

## ケイ素置換基導入によるポルフィリンの一重項酸素生成効率の向上

(群馬大工) 田中統・堀内宏明・吉村公男・佐藤健太・久新荘一郎・松本英之・平塚浩士

[序論] 近年、新たな癌の治療法として PDT (光線力学療法) が注目され、高効率で一重項酸素( $^1O_2$ )を生成する光増感色素の開発が行われている。本研究では、 $SiMe_3$ 基を導入したテトラフェニルポルフィリン (SiTPP) の光増感による  $^1O_2$  の生成効率を研究した。その結果、 $SiMe_3$ 基の導入により  $^1O_2$  の生成効率が約 60%向上することを見出した。そこで、この機構を明らかにするために、SiTPP の光物理パラメータを決定することを目的とした。

[実験] 光増感色素には Fig.1 に示した TPP と、TPP に  $SiMe_3$  基を置換した SiTPP を使い、溶媒には EtOH、2-methyltetrahydrofuran (MTHF) を使用した。ナノ秒過渡吸収及び近赤外発光スペクトル測定 of 励起光源には  $Nd^{3+}$ :YAG LASER 第 3 高調波 (355 nm) を用いた。

[結果] Fig.2 に TPP、SiTPP の光照射によって生成した  $^1O_2$  のリン光スペクトルを示す。SiTPP から生成する  $^1O_2$  の生成効率 ( $\phi_{1g}$ ) の値は、TPP の値に比べ、約 60% 増加することが明らかになった。そこで SiTPP の光物理過程を研究した。

SiTPP と TPP の吸収スペクトル、蛍光スペクトルをそれぞれ Fig.3、Fig.4 に示す。吸収・蛍光スペクトルは TPP に  $SiMe_3$  基を導入してもほとんど変化しなかった。また蛍光量子収率 ( $\phi_f$ )、蛍光寿命 ( $\tau_f$ ) も  $SiMe_3$  基の導入によりほとんど変化しなかった (Table 1)。これらのことから TPP に  $SiMe_3$  基を導入しても基底状態、励起一重項状態共にほとんど変化しないことがわかった。

$\phi_f$  と  $\tau_f$  より SiTPP の項間交差

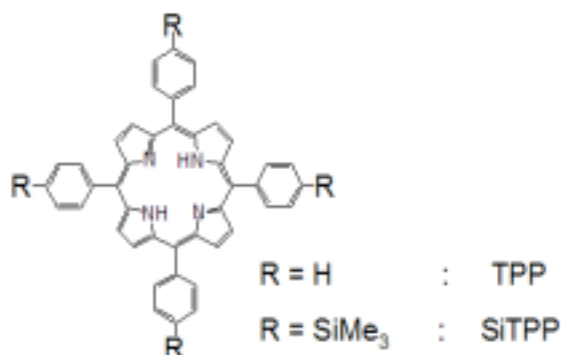


Fig.1 Molecular Structure of TPP and SiTPP.

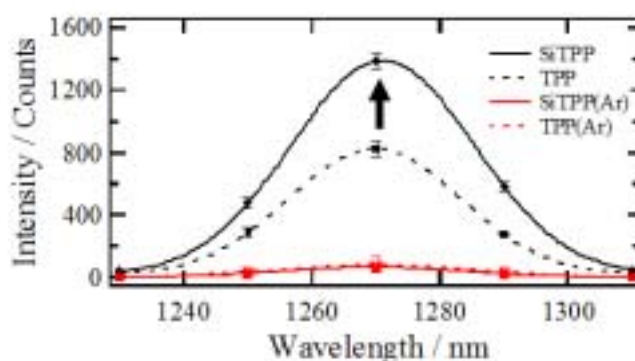


Fig.2 Phosphorescence spectra of singlet oxygen sensitized by SiTPP (black full line) and TPP (black broken line) in air (red full line) and Ar-saturated (red broken line) ethanol.

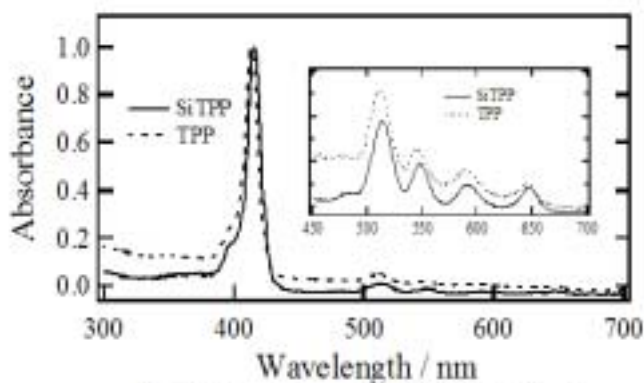


Fig.3 Absorption spectra of SiTPP (full line) and TPP (broken line) in ethanol.

の量子収率( $\phi_T$ )と、その三重項状態から一重項酸素を生成する効率( $\phi_{sen}$ )を見積もった( Table 1 )。SiMe<sub>3</sub>基の導入により、 $\phi_T$ はほとんど変化しなかったが、 $\phi_{sen}$ が著しく向上することがわかった。このことから SiMe<sub>3</sub>基の導入による<sup>1</sup>O<sub>2</sub>の生成効率の向上には、三重項状態の変化が関与していると考えられる。

Fig.5 は TPP と SiTPP の過渡吸収スペクトルを示している。このスペクトルは T - T 吸収によるものであり、互いに類似していることから TPP に SiMe<sub>3</sub>基を導入しても三重項状態の電子状態に大きな変化はないことがわかる。そこで、最低励起三重項状態のエネルギーレベルを求めるためリン光測定を行った( Fig.6 )。リン光スペクトルから TPP、SiTPP の最低励起三重項状態のエネルギー( $E_T$ )を算出したところ、SiMe<sub>3</sub>基を導入する事によって 0.01 eV 下がることがわかった( Table 1 )。この  $E_T$  の低下による酸素の励起エネルギーと  $E_T$  の近接が SiTPP の三重項状態から酸素へのエネルギー移動効率の向上の一因であると考えられる。

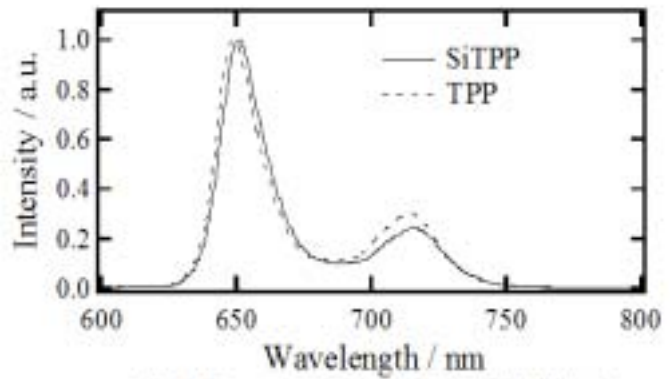


Fig.4 Fluorescence spectra of SiTPP ( full line ) and TPP ( broken line ) in ethanol .

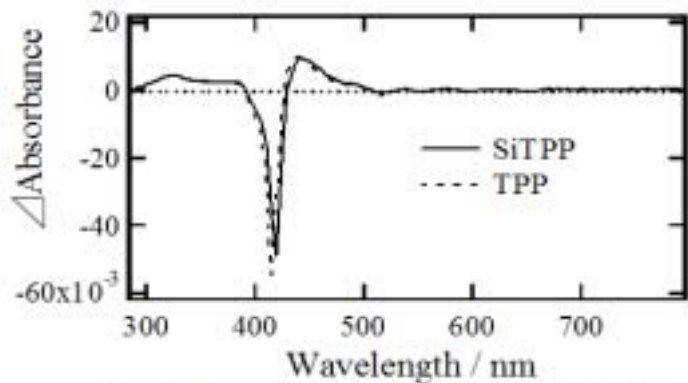


Fig.5 Transient absorption spectra of SiTPP ( full line ) and TPP ( broken line ) in Ar-saturated ethanol .

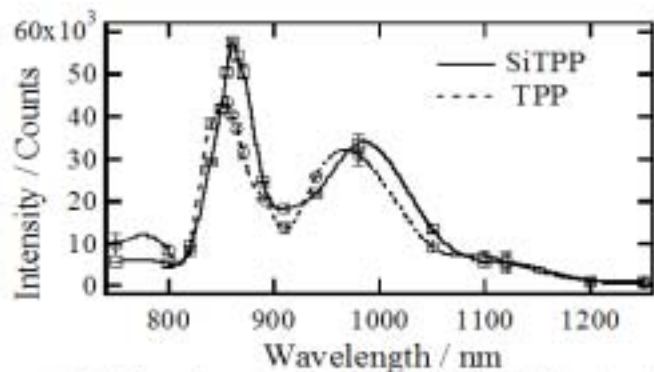


Fig.6 Phosphorescence spectra of SiTPP ( full line ) and TPP ( broken line ) in Ar-saturated MTHF at 77 K .

Table 1. Photophysical and sensitization efficiency parameters of TPP and SiTPP.

	$\phi_f$	$\tau_f$ ( ns )	$\phi_T$	$\phi_{1,4g}$	$\phi_{sen}$	$E_T$ ( eV )
TPP	0.09 <sup>1)</sup>	10.3	0.88 <sup>2)</sup>	<b>0.5</b>	0.57	1.45 <sup>2)</sup>
SiTPP	0.13	10.2	0.77 ~0.87	<b>0.77</b>	0.88 ~1.0	1.44

1) J.H.Ha et al., *J. Mol. Struct.*, **2002**, 606, 189.

2) Gouterman, Martin et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **1974**, 53, 319.