

酸化亜鉛微粒子-ポルフィリン複合体の発光特性 V

Photoluminescence of ZnO-porphyrin conjugates V

○東影 勇介¹、原村 聡志¹、西村 浩二²、水野 斎¹、広光 一郎¹

(1. 島根大院総合理工、2. 島根大研究支援セ)

○Y. Higashikage¹, S. Haramura¹, K. Nishimura², H. Mizuno¹, I. Hiromitsu¹ (1,2. Shimane Univ.)

E-mail: S149002@matsu.shimane-u.ac.jp

近年、無機微粒子と有機分子を複合させた発光材料を悪性腫瘍の光線力学的治療法や生体組織のイメージングに利用しようとする研究が盛んに行われている。こうした研究を進める上で鍵となるのが、無機微粒子から有機分子への励起エネルギー移動、及びそれによる有機分子の発光の実現である。我々は酸化亜鉛(ZnO)微粒子とポルフィリンを複合させた系の発光特性の研究を進めてきた。これまでに我々はカルボキシル基のついたポルフィリンと ZnO 粒子の複合体において、両者を結合させ、エネルギー移動による発光を実現した[1]。また、アミノ基が1個または2個ついたポルフィリンを L-cysteine を介して ZnO 粒子と結合させることも試みたが、両者を化学的に結合させることはできなかった [2]。

今回はアミノ基を4個持つポルフィリン ($\text{H}_2\text{TPP}(\text{NH}_2)_4$) をテレフタル酸を介して ZnO 粒子と結合させることを試みた。テレフタル酸はカルボキシル基を2個持つため、その内的一方が ZnO 粒子表面の水酸基と、もう一方がポルフィリンのアミノ基と結合することが期待される。Fig. 2 にエタノール中に分散させた ZnO/ $\text{H}_2\text{TPP}(\text{NH}_2)_4$ 、及び ZnO、 $\text{H}_2\text{TPP}(\text{NH}_2)_4$ の発光スペクトルを示す。複合体の形成により ZnO 粒子の発光は若干減衰しているが、ポルフィリンの発光は増強しておらず、ZnO からポルフィリンへの励起エネルギー移動は起こっていないと考えられる。Fig. 3 に ZnO/ $\text{H}_2\text{TPP}(\text{NH}_2)_4$ 溶液を遠心分離した後の上澄み、及び沈殿物をエタノールに分散させた溶液の光吸収スペクトルを示す。沈殿物の分散液は 430nm 付近にポルフィリンによる光吸収ピークを微弱ながら持っており、ポルフィリンの一部は ZnO 粒子と結合していることを示している。講演ではこれらを踏まえ、より詳細な実験結果を報告する。

今回はアミノ基を4個持つポルフィリン ($\text{H}_2\text{TPP}(\text{NH}_2)_4$) をテレフタル酸を介して ZnO 粒子と結合させることを試みた。テレフタル酸はカルボキシル基を2個持つため、その内的一方が ZnO 粒子表面の水酸基と、もう一方がポルフィリンのアミノ基と結合することが期待される。Fig. 2 にエタノール中に分散させた ZnO/ $\text{H}_2\text{TPP}(\text{NH}_2)_4$ 、及び ZnO、 $\text{H}_2\text{TPP}(\text{NH}_2)_4$ の発光スペクトルを示す。複合体の形成により ZnO 粒子の発光は若干減衰しているが、ポルフィリンの発光は増強しておらず、ZnO からポルフィリンへの励起エネルギー移動は起こっていないと考えられる。Fig. 3 に ZnO/ $\text{H}_2\text{TPP}(\text{NH}_2)_4$ 溶液を遠心分離した後の上澄み、及び沈殿物をエタノールに分散させた溶液の光吸収スペクトルを示す。沈殿物の分散液は 430nm 付近にポルフィリンによる光吸収ピークを微弱ながら持っており、ポルフィリンの一部は ZnO 粒子と結合していることを示している。講演ではこれらを踏まえ、より詳細な実験結果を報告する。

[1] I. Hiromitsu et al. Chem. Phys. Lett. **501** (2011) 385.

[2] I. Hiromitsu et al. Chem. Phys. Lett. **474** (2009) 315.

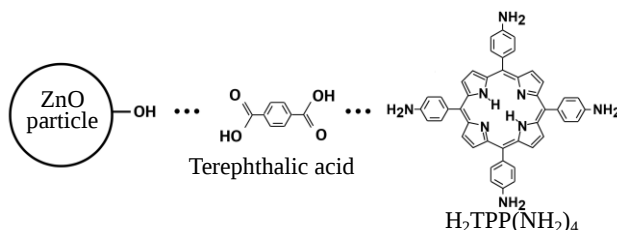


Fig. 1 The present system studied (Solvent: ethanol)

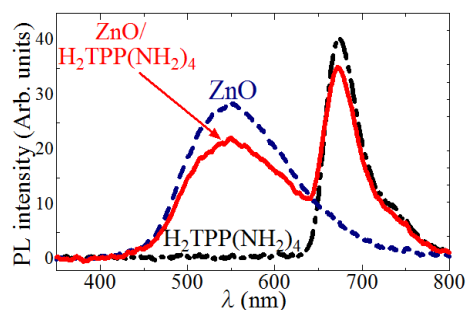


Fig. 2 Photoluminescence spectra in ethanol (λ_{excite} : 325 nm)

..... ZnO (2.79×10^{-4} mol/L)
(particle size: 3.5 nm)
— ZnO (2.79×10^{-4} mol/L) / $\text{H}_2\text{TPP}(\text{NH}_2)_4$ (1.56×10^{-6} mol/L)
- - - $\text{H}_2\text{TPP}(\text{NH}_2)_4$ (1.56×10^{-6} mol/L)

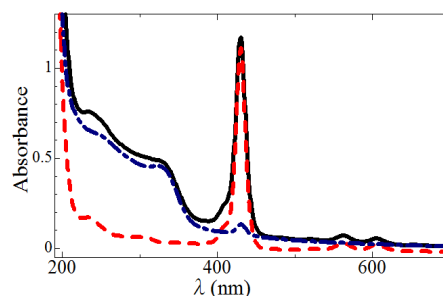


Fig. 3 Absorption spectra in ethanol

— ZnO (2.79×10^{-3} mol/L) / $\text{H}_2\text{TPP}(\text{NH}_2)_4$ (1.56×10^{-5} mol/L) conjugate
..... Supernatant after centrifugation of the conjugate
- - - Dispersion of the precipitate obtained by the centrifugation