

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2012

課題番号：22655064

 研究課題名（和文）光増感剤ナノ粒子からの一重項酸素発生能の評価と
消色用色素のスクリーニング

 研究課題名（英文）Evaluation of singlet oxygen generation from photosensitizer
nanoparticles and screening of decolorable dyes

研究代表者

高橋 由紀子 (TAKAHASHI YUKIKO)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：00399502

研究成果の概要（和文）：光増感剤色素ナノ粒子膜からなる「一重項酸素発生膜」を開発し、一重項酸素の発生確認や耐光性等の基礎研究を行った。一重項酸素は活性酸素の一種であり、寿命が長く有効な酸化剤であるが、今まで光増感剤の固定化と耐光性に難があり、大気中ではあまり利用されていない。本研究成果により、ナノ粒子膜とすることで、光照射のみで大気中に一重項酸素を効率的に発生し、加えて色素の耐光性も著しく上昇することがわかった。

研究成果の概要（英文）：A simple and easily controllable immobilization method for photosensitizer dyes and the resulting photosensitizer dye nanoparticle-coated membranes (PDNMs) that generate singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) under atmospheric conditions were demonstrated. A 100% photosensitizer dye nanoparticles layer that is less than 1 μm thick on a membrane filter caused quantitative $^1\text{O}_2$ production under illumination. The thin layer promotes effective light absorption as well as significantly slowed deactivation of $^1\text{O}_2$ by supporting materials. Moreover, the PDNMs were highly resistant to photobleaching of dye itself.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	0	1,200,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	510,000	3,410,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、有機工業材料

キーワード：印刷・インキ

1. 研究開始当初の背景

申請者は、有機ナノ粒子の新規合成方法の開発とそれを用いた新奇薄膜の研究を遂行する過程で、光増感剤ナノ粒子と色素を積層させたとき、大気雰囲気下、室内照明下で色素のみが退色する現象に気が付いた。2層膜で、下層に50-200 nmのテトラフェニルポ

リリン（光増感剤）ナノ粒子、その上にベーシックレッド（色素）を塗布し、光照射すると、ベーシックレッドの吸収が減少し、照射10分後にはテトラフェニルポリリンのみのスペクトルとなり、ベーシックレッドが酸化分解されたことがわかる。すでにいくつかの光増感剤と色素の組み合わせで消色

することを確認しており、ここから光照射で印字を消去し紙をリユースする発想を得て、一重項酸素を発生させ、印字を消色するケミカルシステムを着想するに至った。

一重項酸素 ($^1\Delta_g$) は、光増感剤の励起三重項から基底状態の酸素分子 (三重項状態 $^3\Sigma_g$) にエネルギー移動することで発生し、空の π^* 軌道を持つため求電子的に働き、電子供与性の大きい物質を酸化する。一重項酸素と色素に関する研究は、記録媒体用および印刷用色素に関して多数存在するが、いずれも耐光性の向上を目的としたもので、一重項酸素の消去剤(クエンチャー)の開発のみに主眼が置かれ、本研究の目指す、一重項酸素による色素の消色を積極的に利用した研究例は国内外に存在しない。一般に一重項酸素による色素の酸化分解は、炭素の二重結合への1,2付加もしくはヘテロ原子(窒素原子、硫黄原子など)の酸化に基づく。一重項酸素の寿命は気相(真空中)では45分と長く、印字された色素を分解するに十分と言える。ただし、分解可能な色素は酸化電位がある程度低くなければならず、併せて色素も選定する必要がある。特に一重項酸素のクエンチャーとして既知あるいは合成された色素が最適である。

2. 研究の目的

将来の紙のリユースを目指し、光照射によって化学的に発生させた一重項酸素により印字を消色するシステムの構築を目標として、ケミカルソフトである一重項酸素を光照射によって効率よく発生する光増感剤ナノ粒子の開発研究および一重項酸素によって効率よく消色する有機顔料および染料の選定を行う。一重項酸素の新たな応用を創出するものであり、ナノ化することによる光増感剤の一重項酸素発生能への影響を評価し、かつ一重項酸素によって消色する色素を選定、消色速度を評価し、最終的には消色可能な光増感剤と色素の組み合わせを提言する。

3. 研究の方法

光照射実験は、基本的に図1に示すような実験システムで行った。光源からの熱の影響を避けるため、光源とサンプルの間に水もしくは熱線カット(IR)フィルタを配置し、かつサンプル自体をクールプレートで冷却する。有機光増感剤は疎水性試薬の場合は再沈法でナノ粒子として、水溶性試薬の場合はナノコンポジットとして一旦ナノ粒子分散液とし、これを目の細かなメンブレンフィルターでろ過することで薄膜とした。実験システムを最適化、および光増感剤ナノ粒子から気相への一重項酸素発生を確認するために、一重項酸素プローブを用い、主に吸光プローブで

ある、9,10-anthracenedipropionic acid (ADPA)、N,N-dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO)を用いた。同時に一重項酸素発生の確認として、一重項酸素の $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g$ に基づく近赤外発光(1270 nm)の測定を行った。

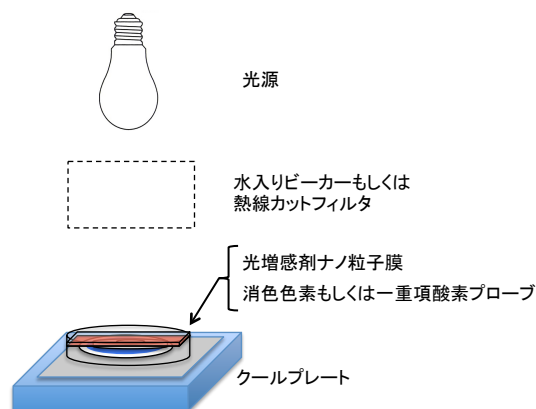


図1 光照射実験システム

4. 研究成果

(1) 光増感剤ナノ粒子薄膜の作製

Tetraphenylporphyrin (TPP)、Protoporphyrin IX (PpIX)、Rubrene という疎水性光増感剤は、それぞれ 0.2-2 mM THF 溶液を 100-1,000 μL 、10 mL の 1,000 rpm で激しく攪拌した水の中に射出し、ナノ粒子分散液とした。動的光散乱法(DLS)および電子顕微鏡観察(FE-SEM)により、粒径 50-300 nm の粒子ができていたことがわかった。それぞれの分散液を 0.22 μm 孔径、有効面積 9.6 cm^2 のナイロンメンブレンフィルターにて表面ろ過することで、99.7%以上のナノ粒子をメンブレンフィルター上に捕集し、ナノ粒子からなる薄膜を作成できた。表面試薬濃度は $2.07 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ 、FE-SEM による断面観察より、ナノ粒子薄膜の厚さは 1 μm 以下であった(図2)。JIS の塗料の評価法(鉛筆法)により、ナノ粒子薄膜の機械的強度を見積もった結果、硬度 3H 以上で、十分に強くメンブレンフィルターに付着していることがわかった。

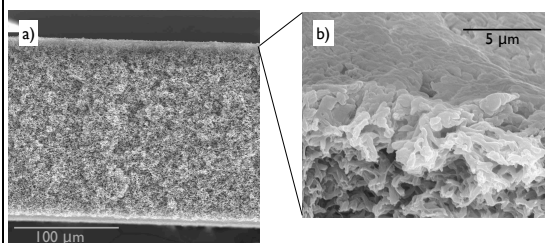


図2 PpIX ナノ粒子膜の断面図

水溶性色素として、Rose bengal (RB)、Methylene blue (MB) は、それぞれアルミナもしくはシリカナノ粒子とのナノコンポジット

ト膜として調整した。1 mM 色素水溶液 100 μL およびアルミナもしくはシリカ分散液を pH 調整された水 10 mL にて攪拌し、これを疎水性色素の時と同様に製膜した。捕集率 99.5% 以上、**図 3** のように SEM による断面観察より、RB/アルミナナノコンポジット膜の膜厚は 3.78 μm であり、疎水性色素と比較してアルミナ等のナノ担体の影響で厚くなった。

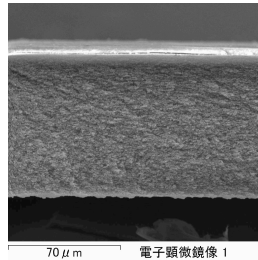


図 3 RB/アルミナナノコンポジット膜の断面図

(2) 膜の反射吸収スペクトル

TPP および PpIX においては、ナノ粒子膜の反射吸収スペクトルが、THF 溶液のものおよびメンブレンフィルターに含浸させ分子状に担持させたもののスペクトルとは大きく異なることがわかった。これらポルフィリンでは、**図 4** に示すように、ソーレー帯と Q 帯がシフトし、かつブロード化している。これは会合したポルフィリン同士の強い相互作用を示唆している。特に、ナノ粒子膜では Q 帯 (500–700 nm) の吸収が含浸膜と比較して大きくなっており、これが一重項酸素の効率的な発生を促進していると考えられる。

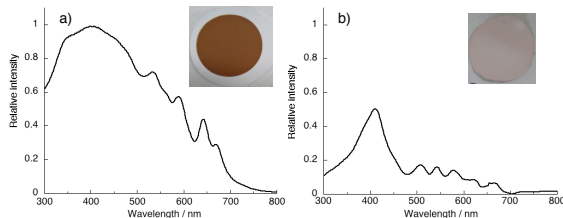


図 4 反射吸収スペクトル
a) PpIX ナノ粒子膜、b) PpIX 含浸膜

(3) 近赤外発光測定

近赤外発光測定は、Nd:YAG pulse レーザー (532 nm) および分光器、光電子倍增管にて行った。TPP ナノ粒子膜および含浸膜についての近赤外発光測定の結果を **図 5** に示す。どちらの膜も TPP 量は同じであったが、含浸膜では一重項酸素特有の 1,270 nm のピークが観測されなかったが、ナノ粒子膜でははっきりと観測された。これは、ナノ粒子膜では、光が届く 2 μm 以内に光増感剤が全て存在し、光のエネルギーを効率的に一重項酸素に変換できるのに対し、含浸膜では光の届く範囲内の試薬量が圧倒的に少ないためと考察し

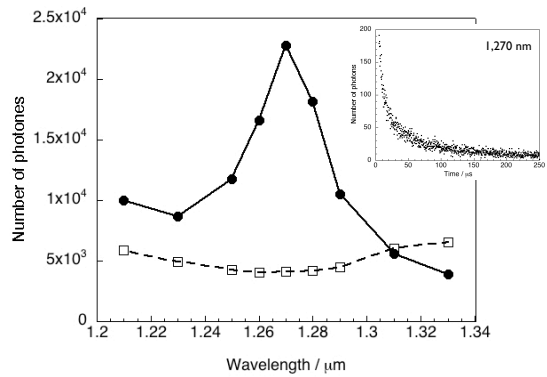


図 5 反射吸収スペクトル
—●— TPP ナノ粒子膜、…□… TPP 含浸膜

た。会合したポルフィリンでは強い π - π 相互作用のため Frank-Condon 因子に影響を与え、一重項酸素の発生が抑えられるとの報告があるが、本ナノ粒子膜から一重項酸素の発生が確認できたことは有意義である。さらに、ナノ粒子膜の構造は、接触面積を最小とすることで、担体であるメンブレンフィルターからの一重項酸素の失活を最小限に抑えることを可能とし、とても有利である。

大気中では、一重項酸素の主な失活成分は窒素、酸素、水分子である。個々の分子との失活速度定数の文献値、気体の拡散定数の推測値、Einstein-Smoluchowski の式より、湿度 30–60%、25°C の時、一重項酸素の寿命は 59–68 ms と推測される。**図 5** の差し込み図は 1,270 nm の発光減衰カーブを示すが、様々な状態の一重項酸素の寿命が積算されているため多指数関数として観測された。おおよそその寿命は 130 μs と推測値よりもかなり短く、本近赤外発光測定では、表面に吸着した一重項酸素のみを測定していることが推察される。

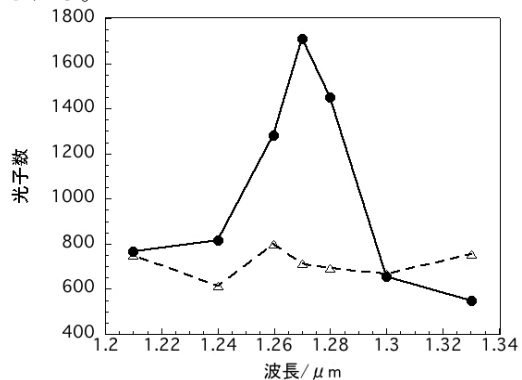


図 6 反射吸収スペクトル
—●— RB/アルミナナノコンポジット膜、
…△… RB 含浸膜

図 6 は RB/アルミナナノコンポジット膜および RB 含浸膜の近赤外発光測定である。ナノ粒子膜と同様に、表面への光増感剤の濃縮および担体からの失活の低減によりナノコ

ンポジット膜で近赤外発光が観測されていることが分かる。

(4) 光退色試験

近赤外発光測定では、膜上での一重項酸素の発生は確認できたが、膜から一重項酸素の解離および放出の確認、およびおよその発生量等の情報は得られない。そこで、吸光性の一重項酸素プローブ (ADPA、RNO 等) を用い、ナノ粒子膜との間に空間的な距離を空け、光退色実験を行った。基本的な構成は、**図 1** に示すようなものであるが、繰り返し精度を得るために、光源、熱カット方法、サンプルの構成と配置、測定方法等を何度も練り直した。光源については 450 W のハロゲンランプ、100 W タングステンランプを、光源からの熱を防ぐ方法として、水 (500 ml のビーカーに 450 ml の水) もしくは熱線カットフィルタ (IR カット) 等を試した。特にサンプルの構成と配置、測定方法は何度も試行錯誤した。① ナノ粒子膜をメンブレンフィルタに載せたまま上向き、透明なスライドガラスにプローブを塗布したものを、スペーサーを入れて向かい合わせに載せる、② ①のプローブのシグナル強度が低かったため、一つ穴スライドの窪みに乾燥してより多くのプローブを載せる、③ ②プローブの固定化にばらつきが生じたため、ゼラチンや寒天等の補助剤の添加する、④ ③の補助剤の影響が出るとの懸念で、プローブを溶液で提供し、下層に配置し、その上にナノ粒子膜のみを透明な両面テープで石英板に固定したものを、向かい合わせに、スペーサーを間に入れて上から載せる等、主にこれら 4 つを試した。①から③のスライドに塗布されたプローブ色素の吸光測定は、スライド用固定ホルダを備えた、高速波長スキャンが可能な、光ファイバ式分光光度計 (大塚電子, MCPD-3700) にて行い、また④の溶液の吸光度測定は UV-Vis 吸光度計にて行った。その他、スペーサーについては、一重項酸素の寿命から考えられる飛翔距離が 2 mm 程度までであるため、精度が求められる、特殊なワッシャーを重ね合わせることで設定し、また実際の液面からスライドまでの距離はレーザー変位計にて測定した。

②のサンプル構成での光退色実験の結果の一例を**図 7** に示す。疎水性色素 TPP のナノ粒子膜、含浸膜、メンブレンフィルタのみの結果であるが、ADPA の退色に対し、ナノ粒子膜は優位な差を示している。ADPA の退色反応の初速度の擬一次反応速度定数について、ナノ粒子膜は含浸膜の約 22 倍であることがわかった。

またスペーサーを変えながら膜からの距離を変化させたときの、ADPA 退色反応の初速度の擬一次反応速度定数をプロットすることで、実際の一重項酸素の飛翔を見ることが

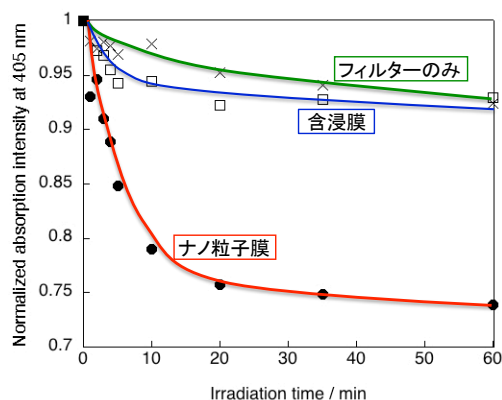


図 7 TPP ナノ粒子膜、含浸膜での ADPA の光退色実験 拡散距離: 0.991 mm

できる。**図 8** に、横軸に膜からの距離 (スペーサーの枚数を変化させる) と縦軸に一重項酸素の相対濃度 (ADPA 退色反応における初速度の擬一次反応速度定数の相対値) を示す。理論値は、Einstein-Smoluchowski の式より、大気条件下で求めたもので、ばらついてはいるが実験値は理論曲線と近い値を取っている。すなわち、ADPA を退色させているものは一重項酸素であり、かつ大気条件下ではナノ粒子膜から一重項酸素が約 2 mm 程度飛翔することがわかる。

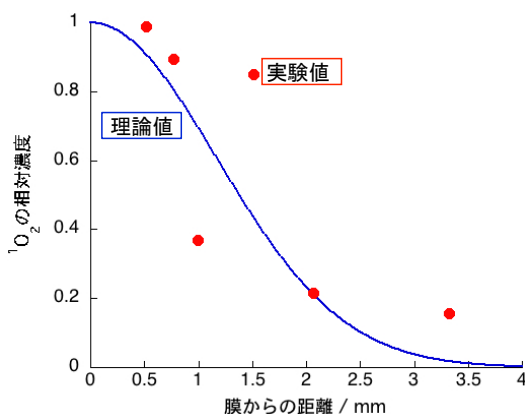


図 8 TPP ナノ粒子膜からの一重項酸素の発生 湿度 50%、25°C

(5) 耐光性試験

有機色素は通常耐光性に難がある。これは、光照射により自身から発生した一重項酸素で酸化分解する経路も一因と考えられる。**図 9** に耐光性試験として、**図 1** と同様に、光源を 450 W のハロゲンランプとして光照射した時の、PpIX の吸収の時間変化を測定したものである。7 時間の光照射で、含浸膜では 84%、THF 溶液では 48% の吸収減少に対し、ナノ粒子膜では、17% の減少に留まり、大きく耐光性が向上したと言える。他の光増感剤でも同様で、TPP ナノ粒子膜では 7 時間の光照射で 4.7% しか減少せず、ナノコンポジット膜の

RB/アルミナ、MB/シリカでも同様に、膜とすることで格段に耐光性が向上した。

図4の反射吸収スペクトルより、ナノ粒子膜となることで、会合による π - π 相互作用により、長波長成分であるQ帯の強度が大きくなっていることから、一重項酸素からのエネルギーがこの低い T_1 に移動することで、分解を免れていると推測した。

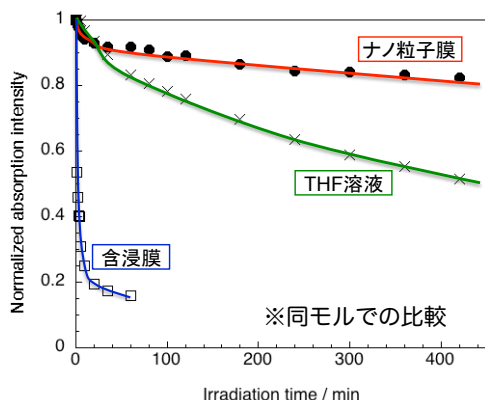


図9 PpIX ナノ粒子膜、THF 溶液、含浸膜の耐光性試験

以上、世界で初めて、本ナノ粒子および膜は一重項酸素を効率的に気相中に放出することが可能で、かつ有機色素にもかかわらずナノ粒子とすることで耐光性も格段に向上することがわかった。また、(4)より、一重項酸素によって効率よく消色する有機顔料および染料の選定を行うための実験システムを試行、開発した。今後は、一重項酸素プローブの代わりに、消色色素（酸化電位の低い色素群）をシステムに導入し、光退色試験を行い、光照射によって一重項酸素を効率よく発生する光増感剤ナノ粒子および一重項酸素によって効率よく消色する有機顔料および染料の組み合わせを見出す予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Ito, Daiki; Takahashi, Yukiko; Saito, Hironobu; Nosaka, Yoshio, Photosensitizer Dye Nanoparticle-coated Membranes for Singlet Oxygen Generation under Atmospheric Conditions, *Chem. Lett.*, 査読有り, **41**, 2012, 877-878.
DOI:10.1246/cl.2012.877

[学会発表] (計3件)

- ① 高橋由紀子、伊藤大起、齋藤拓信、野坂

芳雄、大気条件下で光増感によって一重項酸素を効率的に発生するポルフィリンナノ粒子保持膜の作製、2011年光化学討論会、2011.9.6、宮崎

- ② 伊藤大起、高橋由紀子、齋藤拓信、野坂芳雄、ポルフィリンナノ粒子膜からの光照射による大気中への一重項酸素の放出、日本化学会第91春季年会、2011.3.28、神奈川県
③ 高橋由紀子、伊藤大起、齋藤拓信、野坂芳雄、光照射によって一重項酸素を発生する有機光増感剤ナノ粒子保持膜の作製、日本化学会第91春季年会、2011.3.26、神奈川県

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称：一重項酸素発生膜の製造方法、該製造方法により製造した一重項酸素発生膜、及び該一重項酸素発生膜を用いた一重項酸素を発生する方法

発明者：高橋由紀子、伊藤大起

権利者：長岡技術科学大学

種類：特許

番号：特願 2010-244464

出願年月日：平成 22 年 10 月 29 日

国内外の別：国内

名称：一重項酸素発生膜の製造方法、該製造方法により製造した一重項酸素発生膜、及び該一重項酸素発生膜を用いた一重項酸素を発生する方法

発明者：高橋由紀子、伊藤大起

権利者：長岡技術科学大学

種類：特許

番号：特願 2010-236564

出願年月日：平成 22 年 10 月 21 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://msfe.nagaokaut.ac.jp/>

「一重項酸素を発生する光増感剤色素ナノ粒子薄膜」、イノベーションジャパン、東京国際フォーラム、平成 23 年 9 月 21、22 日

「光照射によって一重項酸素を発生する色素ナノ粒子薄膜」、新技術説明会、科学技術振興機構 JST ホール、平成 23 年 1 月 17 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 由紀子 (TAKAHASHI YUKIKO)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：00399502