

## 紫外線吸収剤の担持によるポルフィリン型湿度検出剤の耐光化

著者	松本 朋子, 福田 浩司, 菅野 健人, 松本 仁, 保田 昌秀, 笛田 佳之, 塩盛 弘一郎
雑誌名	化学工学論文集
巻	43
号	2
ページ	123-128
発行年	2017-03
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10458/6127">http://hdl.handle.net/10458/6127</a>

# 紫外線吸収剤の担持によるポルフィリン型湿度検出剤の耐光化

松本朋子<sup>1</sup>・福田浩司<sup>2</sup>・菅野健人<sup>2</sup>・松本 仁<sup>2</sup>・保田昌秀<sup>2</sup>・笛田佳之<sup>3</sup>・塩盛弘一郎<sup>2††</sup>

<sup>1</sup> 宮崎大学産学・地域連携センター, 889-2192 宮崎県宮崎市学園木花台西 1 丁目 1 番地

<sup>2</sup> 宮崎大学工学部環境応用化学科, 889-2192 宮崎県宮崎市学園木花台西 1 丁目 1 番地

<sup>3</sup> 富士シリシア化学株式会社, 883-0062 宮崎県日向市日知屋字木原 16303-3

キーワード：湿度検出剤, ポルフィリン, 紫外線吸収剤, 顕微吸光光度分析, 退色速度

青ゲルに代わるコバルトフリー湿度検出剤 (HDI) を, 我々はpHによって顕著な色調変化を示すポルフィリン発色団を用いて開発し, そのUV耐光化について検討を行った. HDIは, MgCl<sub>2</sub>およびジクロロテトラフェニルポルフィリナトリウム塩化物錯体 (PTpp) を粒径が2.80–3.35 mmのシリカゲルビーズに含浸し, 130°Cで24 h乾燥させて調製した. ここでは, PTppの軸配位子のクロロ基が加水分解されて水酸基に変換され, さらにMgCl<sub>2</sub>とシリカゲルの反応で発生した酸の存在下で中心金属であるリンの脱離とプロトン付加が起こっている. この様にして, 調製したHDIは乾燥下ではテトラフェニルポルフィリンのプロトン付加体によって緑色を呈し, 吸湿時には脱プロトンしたテトラフェニルポルフィリンが生成することでオレンジ色に変化した. しかし, 開発したHDIを太陽光下で長時間使用すると, 部分的に退色する問題があった. そこで, HDIのUV耐光性を向上させるために, 紫外線吸収剤であるクマリンおよびジベンゾスベレノンを持持したHDIを調製した. 乾燥状態のHDIに1–5 hブラックライト (発光極大波長350 nm) を用いてUV光を照射して退色促進試験を行った. 耐光性の評価は, 共焦点レーザー顕微鏡を用いる顕微吸光光度分析によってビーズごとの吸光度を650 nmで測定して, ポルフィリンプロトン付加体の濃度を見積もることで行った. 退色反応は一次反応にしたがうと仮定して, 速度定数を求めた. 同様に湿潤状態でのHDIの耐光性評価は515 nmの吸光度で行った. その結果, 0.125 wt%のクマリンまたは0.050 wt%のジベンゾスベレノンの担持によってHDIのUV退色の抑制に成功した. また, UV退色にはポルフィリンプロトン付加体の348 nmの吸収が関係していることが明らかになった.

## 緒 言

シリカゲルは多孔構造と広い表面積を持ち, 吸着力が強いために, 触媒担体, クロマトグラフィー担体, 吸着材, 乾燥剤などとして広く利用されている (Iler, 1979). なかでも, 乾燥用シリカゲルは半導体や電子部品などの湿度管理を必要とする製品を搬送する時に多く用いられている. その際, 湿度で色調変化する湿度検出剤 (HDI, Humidity detection indicator) をシリカゲルに混入してシリカゲルの吸湿能を常時チェックしている. 最近まで HDI として塩化コバルトを持持したシリカゲル (通称青ゲル) が最も一般的に用いられてきた. この HDI は青色の塩化コバルトが相対湿度に依存してピンク色のアコ錯体に変化することを利用している. しかし, コバルト化合物はPRTR法により, 第一種化学物質および発ガン危険物質に指定され, 各方面でその使用が困難になりつつある (World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 1991). 特に, ヨーロッパ諸国では, 梱包用乾燥剤の HDI として塩化

コバルトの使用が禁じられている. そこで, 塩化コバルトのような発ガン危険物質を含まない, 安全な HDI の開発が望まれている.

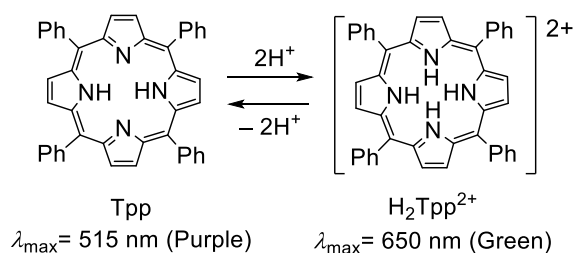


Fig. 1 pH-dependent color change of free base form of tetraphenylporphyrin (Tpp) and the protonated form (H<sub>2</sub>Tpp<sup>2+</sup>)

青ゲルに代わるコバルトフリーHDIとしてNeo Blue® (Oe et al., 2002) やChameleon C® (Moreton, 2001) などが市販されている. 我々はpHによってより大きな色調変化を示すポルフィリン発色団 (Hambright, 2000) に注目して (Figure 1), 富士シリシア化学と共同でHDIを開発した (Fueda, 2006). しかし, 開発したHDIを太陽光下で長時間使用すると, 退色する問題があった.

† 年 月 日受理, 年 月 日掲載決定

DOI:

††shiomori@cc.miyazaki-u.ac.jp

そこで、本研究では HDI の耐光化について検討した。HDI は湿度を色調変化で検出しているの、可視光領域に強い吸収帯を持つ物質を添加することができない。そこで、紫外線領域だけに吸収を持つ物質として、クマリンおよびジベンゾスベレノンに注目した (Figure 2)。なかでも、クマリンは植物成分の一つであり毒性が低く紫外線領域に吸収を持ち、蛍光を発することから灯油の蛍光識別剤として広く用いられている。

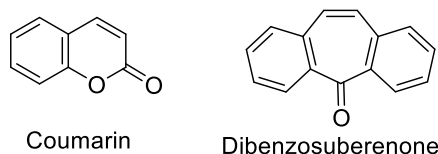


Fig. 2 Coumarin and dibenzosuberone as UV-absorbent

## 1. 実験

### 1.1 実験試料

ジクロロテトラフェニルポルフィリナトリウム塩化物錯体 (PTpp, Figure 3) は既報 (Fueda *et al.*, 2006) にしたがって合成した。また、HDI の調製用のシリカゲルとしては、顕微分光で吸収スペクトルを測定するために、粒径が 2.80–3.35 mm で透明な富士シリシア化学 AB 型を用いた。MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O、クマリンおよびジベンゾスベレノンは市販品を用いた。

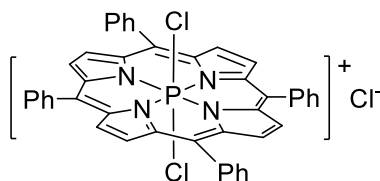


Fig. 3 Dichloro(tetraphenylporphyrinato)phosphorus chloride (PTpp)

### 1.2 湿度検出剤 (HDI) の調製

Method A では PTpp と MgCl<sub>2</sub> をシリカゲルに吸着させて HDI を調製し、そこへ紫外線吸収剤を含浸する二段階方法で行った。Method B では PTpp、MgCl<sub>2</sub>、紫外線吸収剤を一度にシリカゲルに含浸担持する方法で調製した。調製手順を下記に示す。

- PTpp 溶液の調製: PTpp (10.0 mg) を 2-プロパノール (200 mL) に溶かして PTpp 溶液を調製した。
- MgCl<sub>2</sub> 溶液の調製: 塩化マグネシウム六水和物 (MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O) 9.666 g をメタノール (50 mL) に溶解させて MgCl<sub>2</sub> 溶液を調製した。
- クマリンおよびジベンゾスベレノン溶液の調製: クマリンを 2.5, 5.0, 12.5 mg をそれぞれメタノール (30 mL) に溶解した。また、ジベンゾスベレノンを 2.5, 5.0 mg をそれぞれメタノール (30 mL) に溶解した。
- Method A による HDI の調製
  - よく乾燥させたシリカゲルビーズ (10.0 g) をナスフラスコに入れ、上記で調製した PTpp 溶液 (10 mL)、MgCl<sub>2</sub> 溶液 (2 mL) の順に加えて混合し、1 h 放置した。
  - 次に、ロータリーエバポレーターにて溶媒を留去し、130 °C に設定した電気炉で 24 h 加熱乾燥させて HDI ビーズを調製した。これを紫外線吸収剤非担持 HDI とした。
  - 乾燥させた HDI ビーズ (10.0 g) をナスフラスコに入れ、

濃度の異なるクマリン溶液 (30 mL) を加えて、混合した。1 h 放置後、ロータリーエバポレーターにて溶媒留去し、再度 130 °C に設定した電気炉で 24 h 加熱乾燥させて MgCl<sub>2</sub> の重量濃度が 1.8 wt%、クマリンまたはジベンゾスベレノンの重量濃度が 0.025–0.125 wt% の HDI ビーズを調製した。ここでは、PTpp、MgCl<sub>2</sub>、紫外線吸収剤はすべてシリカゲルに担持したものとして、それらの担持量はシリカゲルに対する添加重量%として表わしている。

### 5. Method B による HDI の調製

- よく乾燥させたシリカゲルビーズ (10.0 g) をナスフラスコに入れ、PTpp 溶液 (10 mL)、MgCl<sub>2</sub> 溶液 (2 mL)、およびクマリン溶液またはジベンゾスベレノン溶液 (30 mL) の順に加えて混合した。
  - 1 h 放置後、ロータリーエバポレーターにて溶媒留去し、次に 130 °C に設定した電気炉で 24 h 加熱乾燥させて紫外線吸収剤が 0.025–0.125 wt% の濃度で担持した HDI ビーズを調製した。
6. 湿潤状態での HDI

JIS 法 (Japanese Industrial Standard, 1977) で硫酸水溶液によって湿度 50% に保ったデシケーターを準備した。乾燥した HDI ビーズの入った石英セルを開封状態でデシケーター内に入れ、湿度 50% に 5 d 間放置してオレンジ色に変色させた。

### 1.3 光照射と吸光度分析

退色促進試験は、HDI を石英セル (35×10×8 mm) 中に乾燥空気とともに密封し (Figure 4)、室温でセルの 9.0 cm 上部からブラックライト (Hitachi FL8BL-B, 8.0 W, 発光波長 306–412 nm, 発光極大 350 nm) を用いて紫外線を 1–5 h 照射して行った。HDI 中のポルフィリン発色団の吸収スペクトル測定は、オリンパス社 FV-300 共焦点レーザー走査型顕微鏡 (CLSM) とそれに付属したセキテック社の STFL 250 分光器を用いる顕微分光によって行った。測定領域は 10 倍の対物レンズを使って直径 8.56 μm の円内に限定し、光源に顕微鏡のバックライトを用いて吸収スペクトルを測定した (Matsumoto *et al.*, 2005, Matsumoto *et al.*, 2008)。



Fig. 4 HDI beads under dry (left, green) and wet (right, orange) conditions in a quartz cell

## 2. 結果および考察

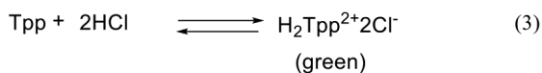
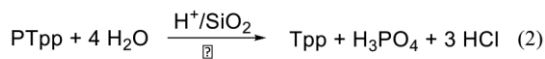
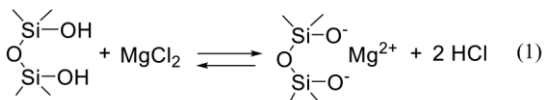
### 2.1 ポルフィリン型湿度検出剤の色調変化の原理

ポルフィリン型 HDI の色調変化の機構を Eqs. (1)–(5) に示す (Matsumoto *et al.*, 2011)。加熱乾燥下で MgCl<sub>2</sub> はシリカゲルのシラノール基 (Si-OH) と反応して酸を発生させる (Eq. (1)) (Gordeeva *et al.*, 2006)。PTpp は酸の存在下でピロール部へのブ

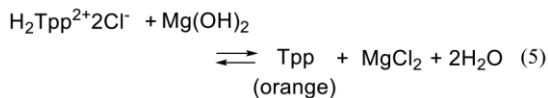
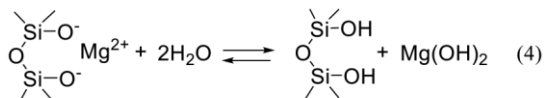
ロトン付加を受け、加熱によって中心金属のリンの脱離が起こり (Eq. (2)), テトラフェニルポルフィリンプロトン付加体 ( $\text{H}_2\text{Tpp}^{2+}$ ) が生じ、緑色を呈する (Eq. (3)).  $\text{H}_2\text{Tpp}^{2+}$  はシリカゲルとのイオンの相互作用によって強く吸着していると思われる。吸湿時には  $\text{SiO}_2$  内のプロトン濃度が減少し (Eq. (4)),  $\text{H}_2\text{Tpp}^{2+}$  は脱プロトンしてテトラフェニルポルフィリン (Tpp) を生成し、オレンジ色を呈する (Eq. (5)). 中性の Tpp はシリカゲル表面のシラノール基との相互作用によって吸着していると思われる。

この様にポルフィリン型 HDI は乾燥状態では緑色、湿潤状態ではオレンジ色の色調変化を示す。実際の HDI の色調変化を Figure 4 に示す。湿潤状態でオレンジ色を呈した HDI は、乾燥状態にすることによって、再度、緑色を呈し、この HDI は可逆応答性を有している。

Under dry conditions



Under humid conditions



## 2.2 紫外吸収スペクトル

紫外線吸収剤とポルフィリン発色団溶液の紫外線領域の吸収スペクトルを測定し、比較を行った。Figure 5 (上段) の *a*, *b*, *c*, *d* に、それぞれ Tpp のアセトニトリル溶液 ( $2 \times 10^{-4}$  M), Tpp のアセトニトリル溶液に過塩素酸 ( $6 \times 10^{-3}$  M) を添加して生成させた  $\text{H}_2\text{Tpp}^{2+}$  溶液 ( $3.0 \times 10^{-5}$  M), クマリンのメタノール溶液 ( $8 \times 10^{-4}$  M), およびジベンゾスベレノンのメタノール溶液 ( $2.5 \times 10^{-4}$  M) の吸収スペクトルを示す。

Tpp (*a*) は 410 nm 付近の Soret 帯以外に紫外線領域には目立った吸収を示さないが、 $\text{H}_2\text{Tpp}^{2+}$  (*b*) は 348 nm に吸収極大波長を持つ幅広い吸収帯を紫外線領域に持っている。一方、クマリン (*c*) は紫外線領域に長波長吸収端が 345 nm の幅広い吸収を持ち、ジベンゾスベレノン (*d*) は 350 nm に吸収極大波長があり、400 nm よりも短波長側の紫外線を吸収することがわかった。Figure 5 (下段) にはブラックライト (Hitachi FL8BL-B)

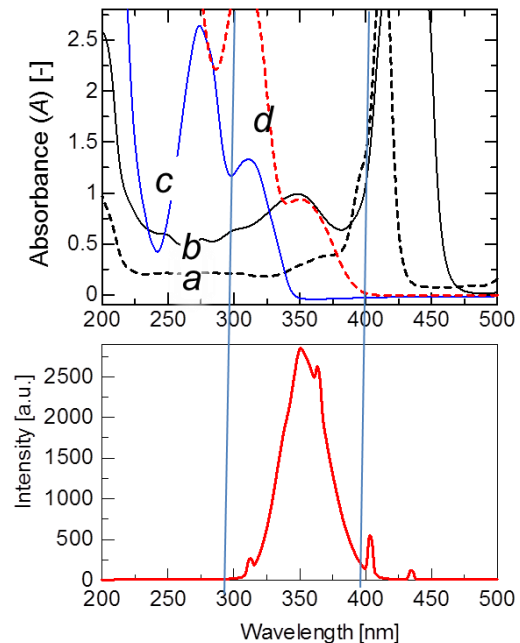


Fig. 5 (Upper) Absorption spectra of Tpp (*a*,  $2 \times 10^{-4}$  M in MeCN),  $\text{H}_2\text{Tpp}^{2+}$  (*b*,  $3.0 \times 10^{-5}$  M in MeCN), coumarin (*c*,  $8.0 \times 10^{-4}$  M in MeOH), and dibenzosuberone (*d*,  $1.0 \times 10^{-4}$  M in MeOH). (Bottom) Emission spectra of black light (Hitachi FL8BL-B)

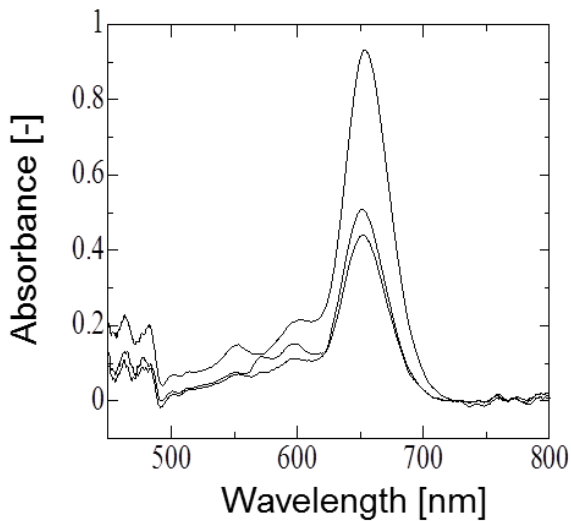
の発光スペクトルを示す。発光極大波長は 350 nm にあり、306–412 nm の間に発光を持つことがわかった。

このことから、紫外線による HDI の退色は  $\text{H}_2\text{Tpp}^{2+}$  の 348 nm での UV 吸収に起因していると思われる。そこで、クマリンおよびジベンゾスベレノンの添加によって  $\text{H}_2\text{Tpp}^{2+}$  の UV 吸収が抑制されることが期待される。

## 2.3 退色促進試験

最初に乾燥状態での HDI の退色促進試験に対する紫外線吸収剤の添加効果について検討を行った。Figure 4 のように乾燥した HDI ビーズを石英セルに入れて密封した。石英セルを CLSM 装置の測定ステージにセットし、石英セル中の HDI ビーズ 3 粒 (ビーズ番号 1, 2, 3) を任意に選び、ビーズ毎の吸収スペクトルを CLSM で測定した。Figure 6 に任意に選んだ 3 つのビーズの乾燥状態での HDI の吸収スペクトルの例を示す。溶液中のスペクトルと類似した鋭い  $\text{H}_2\text{Tpp}^{2+}$  の吸収が 650 nm に現れたことから、ポルフィリンの会合は起きていないことがわかる。また、HDI ビーズの粒径および  $\text{H}_2\text{Tpp}^{2+}$  の吸着量の違いから、Figure 6 に示すようにビーズ毎に吸光度 (A) にバラツキが見られた。そこで、未照射時に選んだ 3 粒の HDI ビーズと同じビーズについて UV 照射後の A の測定を行うこととした。

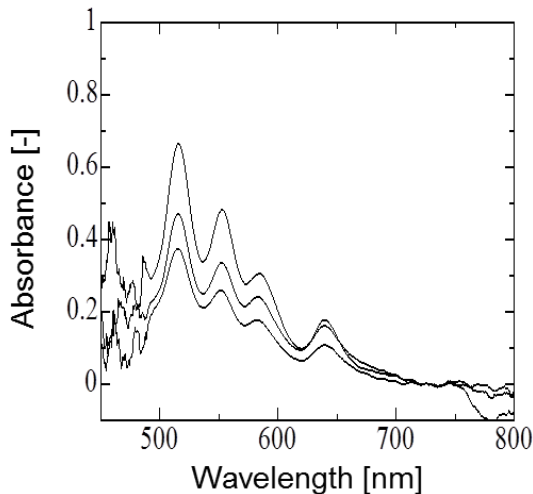
退色促進試験はブラックライトで 306–412 nm の UV を 1–5 h 照射して行い、照射時間毎に石英セルを CLSM の測定ステージにセットして顕微吸光度分析を行った。Table 1 に、照射時間毎の紫外線吸収剤の担持量 (0.0–0.125 wt%) の異なる



**Fig. 6** Micro-region absorption spectra of three HDI beads under dry conditions

HDI ビーズについて、選んだ3つのビーズのAの値を示す。

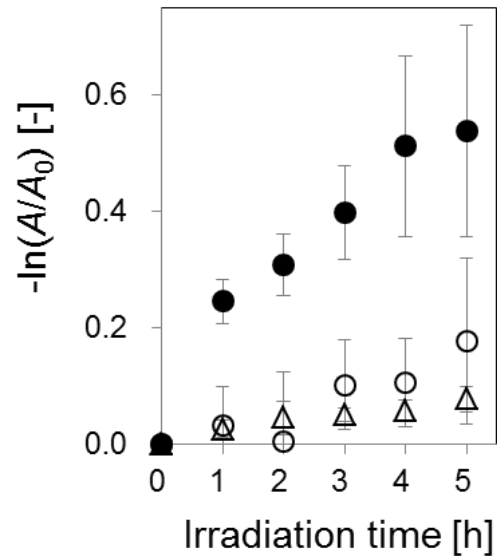
次に、湿度50%に保ったデシケーター内に乾燥HDIを5日間放置してオレンジ色に変色させた。任意に選んだ3つのビーズの湿潤状態の吸収スペクトルの例をFigure 7に示す。Tppに由来するピークが515 nmに観測される。HDIの湿潤状態での褪色促進試験は、乾燥状態の場合と同様の方法でブラックライトを用いて行い、照射時間毎に515 nmでのAを測定した。結果はTable 1に示す。



**Fig. 7** Micro-region absorption spectra of three HDI beads under wet conditions

#### 2.4 耐光効果の評価

褪色反応は一次反応で進行すると仮定して、Eqs. (6) および (7) を誘導した。ここで  $k$  は一次反応速度定数、 $[P]$  は  $H_2Tpp^{2+}$  または  $Tpp$  の濃度、 $[P]_0$  は UV 照射前の濃度を表す。 $[P]$  は  $A$  に比例しているため、各照射時間における  $A$  の光照射前の吸光度 ( $A_0$ ) に対する比の対数値 ( $-\ln(A/A_0)$ ) を照射時間 ( $t$ ) に対するプロットを行い、その傾きを求めた。3つのビーズのそ



**Fig. 8** Plots of  $-\ln(A/A_0)$  against irradiation time under dry conditions using HDI without UV-absorbent (●) and with coumarin (0.125 wt%) prepared by Methods A (○) and B (△). The  $A$  was measured at 650 nm

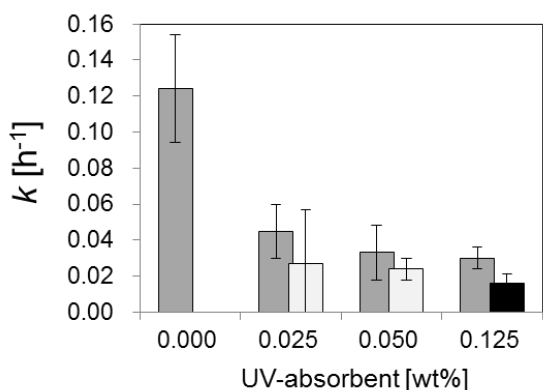
れぞれに対して同様のプロットを行い、傾きを平均化した。Figure 8 に  $-\ln(A/A_0)$  の平均値の照射時間 ( $t$ ) に対するプロットを示す。実験結果は、実験条件によってそれぞれ異なる直線上にプロットされ、褪色反応が一次反応速度式で表されることがわかる。プロットの直線の傾きから  $k$  [ $h^{-1}$ ] を求め、Table 1 に示す。

$$\frac{-d[P]}{dt} = k[P] \quad (6)$$

$$-\ln\left(\frac{[P]}{[P]_0}\right) = -\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = k t \quad (7)$$

Figure 9 に紫外線吸収剤の重量濃度毎の  $k$  の比較を示す。紫外線吸収剤が非担持の乾燥状態で  $k$  値は  $0.124 h^{-1}$  となった (Table 1, Run No. 1)。クマリン担持量が増加するにしたがい、 $k$  値は小さくなり、クマリンの担持によって褪色が抑制されていることがわかる。Method A および Method B で 0.125 wt% のクマリンを担持した HDI では  $k$  値はそれぞれ  $0.030 h^{-1}$  および  $0.016 h^{-1}$  となり (Run No. 4 & 5)、調製が簡便な Method B でも褪色抑制が見られた。そこで、ジベンゾスベレノンを用いた Method B で担持させた HDI について耐光性を検討した。ベンゾスベレノンを用いた Method B で担持させた HDI の  $k$  値はそれぞれ  $0.027 h^{-1}$  および  $0.024 h^{-1}$  となった (Run No. 6 & 7)。 $-\ln(A/A_0)$  値の標準偏差値が大きいため、 $0.020 h^{-1}$  以下の  $k$  値の大小を判別するのが難しいと判断し、クマリンおよびジベンゾスベレノンの最適濃度をそれぞれ 0.125 wt% および 0.050 wt% とした。 $H_2Tpp^{2+}$  の 348 nm の吸収との重なりが大きいベンゾスベレノンは低濃度でも褪色抑制効果を示すことがわかった。

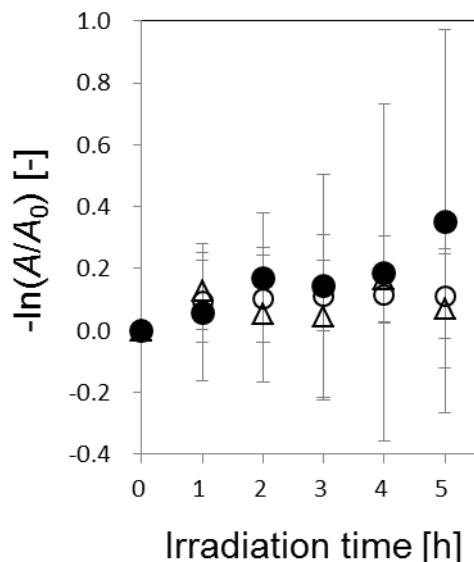
湿潤状態での褪色実験では、515 nm での  $A$  を Eq. (7) に代入して  $k$  値を算出した。紫外線吸収剤が非担持の場合では  $k$  値は  $0.061 h^{-1}$  であった (Run No. 8)。この値は乾燥状態での紫外線吸収剤が非担持の時の値  $0.124 h^{-1}$  に比べて小さい値であ



**Fig. 9** Plots of the rate constant ( $k$ ) for the decoloration of HDI vs. the loading concentration of UV-absorbents: Gray bar= coumarin-loaded HDI by method A. Black bar= coumarin-loaded HDI by method B. White bar= dibenzosuberone-loaded HDI by Method B. The lines on the bar denote the standard deviations

った。湿潤状態の発色団である Tpp は、乾燥状態の発色団である  $H_2Tpp^{2+}$  のような大きな吸収を紫外線領域に持たないので、紫外線吸収剤非添加でも、大きな退色が見られないことがわかった。

Figure 10 に Table 1 (Run No. 8-10) のデータを用いた湿潤状態での退色実験の経時変化プロットを、紫外線吸収剤非担持の HDI, Method B でクマリン (0.125 wt%), およびジベンゾスベレンオン (0.050 wt%) 担持させた HDI について示す。クマリンを 0.125 wt% およびジベンゾスベレンオンを 0.050 wt% 担持させた HDI は、湿潤状態でも退色が抑制できることがわかった。



**Fig. 10** Plots of  $-\ln(A/A_0)$  against irradiation time under wet conditions using HDI without UV-absorbent (●) and with 0.125 wt% of coumarin (○) and 0.050 wt% of dibenzosuberone (△) prepared by Methods B. The  $A$  was measured at 515 nm

## 結 言

紫外線吸収剤を共担持させることによって、HDI の湿度による色調変化に影響を与えることなく、UV 退色を抑制することに成功した。また、ポルフィリン型 HDI の紫外線による退色は、 $H_2Tpp^{2+}$  の 348 nm の吸収に起因していることが明らかになった。 $H_2Tpp^{2+}$  の 348 nm の吸収と重なりが大きなベンゾスベレンオンの場合は、シリカゲル重量に対して 0.050 wt% の添加で耐光効果があることがわかった。耐久性と顕著な色調変化を持つコバルトフリーHDI に対する産業界のニーズが高く、今回の研究はそのニーズに応えることができたと思われる。

## Nomenclature

- $A$  = Absorbance of  $H_2Tpp^{2+}$  or Tpp [-]  
 $k$  = Rate constant of the decoloration of HDI [ $h^{-1}$ ]  
 $[P]$  = Concentration of  $H_2Tpp^{2+}$  or Tpp [ $kmol \cdot m^{-3}$ ]  
 $t$  = Reaction time of the decoloration of HDI [h]  
 <Subscripts>  
 0 = initial

## Literature Cited

- Fueda, Y., "Water detection composition and water detection indicator," U.S Patent, 7772215 (2006)
- Fueda, Y., H. Suzuki, Y. Komiya, Y. Asakura, T. Shiragami, J. Matsumoto, H. Yokoi and M. Yasuda; "Bactericidal Effect of Silica Gel-Supported Porphyrinato-phosphorus(V) Catalysts on *Escherichia coli* under Visible Light Irradiation," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1420–1425 (2006)
- Gordeeva, L. G., I. S. Glaznev, E. V. Savchenko, V. V. Malakhov and Y. I. Aristov; "Impact of Phase Composition on Water Adsorption on Inorganic Hybrids "Salt/Silica"," *J. Colloid Interface Sci.*, **301**, 685–691 (2006)
- Hambright, P.; The Porphyrin Handbook, ed. K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, Vol. 3, Chap. 18, pp. 129–210, Academic Press, New York (2000)
- Iler, R. K.; The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, New York (1979)
- Japanese Industrial Standard (JIS Z0701), "Silica gel desiccants for packaging, Japanese Standards Association" (1977)
- Matsumoto, J., T. Fuchikawa, Y. Komiya, Y. Fueda, T. Matsumoto, T. Shiragami and M. Yasuda; "Confocal Laser Scanning Microscope Analysis of Antimony Porphyrin Chromophore Immobilized on Silica-Gel Beads," *Chem. Lett.*, **34**, 1484–1485 (2005)
- Matsumoto, T., R. Shiraki, J. Matsumoto, T. Shiragami and M. Yasuda; "Absorption Spectrophotometry in Micro-Region Using Confocal Laser Scanning Microscope" (in Japanese), *Bunseki Kagaku*, **57**, 819–824 (2008)

Matsumoto, T., Y. Mitsumura, M. Miyamoto, J. Matsumoto, T. Shiragami, Y. Fueda, K. Nobuhara and M. Yasuda; "Quantitative Analysis for a Color-Change of Humidity Indicator by Microscopic Absorption Spectrometry," *Anal. Sci.*, **27**, 623–628 (2011)

Moreton, S.; "Silica Gel Impregnated with Iron(III) Salts: A Safe Humidity Indicator," *Mater. Res. Innovations*, **5**, 226–229 (2001)

Oe, T., M. Hamada and S. Yoshida; "Humidity Detection Material, Its Manufacturing Method and Descicant

Using Humidity Detection Material" (in Japanese), Japanese Patent Disclosure (A), JP2002–350419 (2002)

World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, "Chlorinated Drinking-Water; Chlorination By-Products; Some Other Halogenated Compounds; Cobalt and Cobalt Compounds" IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 1991, 52

**Table 1** Absorbance change under irradiation by black light ( $\lambda=306\text{--}412\text{ nm}$ )

Run No.	Method <sup>(a)</sup>	UV-absorbent [wt%] <sup>(b)</sup>	Beads no.	Absorbance (A) at 650 nm (Dry conditions)					$k\text{ [h}^{-1}\text{]}^{(d)}$	
				$t\text{ [h]}=0^{(c)}$	1	2	3	4		5
1 <sup>(e)</sup>	-	-	1	0.127	0.121	0.085	0.071	0.056	0.053	0.124±0.030
			2	0.296	0.257	0.211	0.221	0.220	0.208	
			3	0.411	0.402	0.401	0.378	0.344	0.301	
2	A	C (0.025)	1	0.385	0.385	0.330	0.329	0.341	0.311	0.049±0.015
			2	0.387	0.346	0.310	0.320	0.310	0.281	
			3	0.490	0.467	0.472	0.432	0.412	0.508	
3	A	C (0.050)	1	0.570	0.510	0.503	0.501	0.495	0.480	0.033±0.015
			2	0.431	0.400	0.388	0.381	0.374	0.341	
			3	0.203	0.204	0.203	0.164	0.162	0.232	
4	A	C (0.125)	1	0.908	0.862	0.801	0.799	0.793	0.770	0.030±0.006
			2	0.430	0.448	0.481	0.423	0.421	0.310	
			3	0.510	0.467	0.508	0.433	0.433	0.487	
5	B	C (0.125)	1	0.731	0.711	0.710	0.698	0.701	0.692	0.016±0.005
			2	0.650	0.623	0.600	0.609	0.602	0.587	
			3	0.346	0.392	0.336	0.331	0.327	0.391	
6	B	D (0.025)	1	0.495	0.440	0.418	0.406	0.431	0.420	0.027±0.030
			2	0.540	0.490	0.489	0.442	0.434	0.472	
			3	0.411	0.475	0.443	0.405	0.421	0.413	
7	B	D (0.050)	1	0.339	0.312	0.272	0.321	0.271	0.334	0.024±0.006
			2	0.443	0.443	0.416	0.382	0.413	0.402	
			3	0.461	0.472	0.459	0.420	0.447	0.409	
Absorbance (A) at 515 nm (Wet conditions)										
8 <sup>(e)</sup>	-	-	1	0.323	0.312	0.241	0.302	0.351	0.266	0.061±0.124
			2	0.800	0.597	0.598	0.468	0.355	0.284	
			3	0.508	0.591	0.546	0.603	0.602	0.603	
9	B	C (0.125)	1	0.672	0.668	0.649	0.652	0.639	0.596	0.030±0.031
			2	0.477	0.461	0.472	0.448	0.440	0.491	
			3	0.378	0.265	0.290	0.297	0.304	0.296	
10	B	D (0.050)	1	0.174	0.162	0.136	0.132	0.161	0.140	0.025±0.028
			2	0.270	0.259	0.246	0.244	0.247	0.234	
			3	0.189	0.144	0.227	0.242	0.136	0.219	

(a) Preparation method. (b) UV-absorbent. C= coumarin, D= dibenzosuberone. The values in parenthesis were concentrations in wt% of UV-absorbent. (c) Irradiation time in hour. (d) The rate constant ( $k$ ) was determined from the slope for the plots of  $-\ln(A/A_0)$  against irradiation time ( $t$ ). (e) HDI without UV-absorbent.

## Improvement of UV-Stability of Porphyrin-Type Humidity Indicator by the Addition of UV-Absorbents

Tomoko MATSUMOTO<sup>1</sup>, Koji FUKUDA<sup>2</sup>, Kento SUGANO<sup>2</sup>, Jin MATSUMOTO<sup>2</sup>, Masahide YASUDA<sup>2</sup>, Yoshiyuki FUEDA<sup>3</sup> and Kouichiro SHIOMORI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Center for Collaborative Research and Community Cooperation, University of Miyazaki, Gakuen-Kibanadai Nishi, Miyazaki-shi, Miyazaki 889-2192, Japan*

<sup>2</sup> *Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Miyazaki, Gakuen-Kibanadai Nishi, Miyazaki-shi, Miyazaki 889-2192, Japan*

<sup>3</sup> *Fuji Silysia Chemical Ltd., 16303-3, Kihara, Hichiya-shi, Hyuga, Miyazaki 883-0062, Japan*

**Keywords:** Humidity Indicator, Porphyrin, Coumarin, UV-Stability, Decoloration Rate

A cobalt-free humidity indicator (HDI) for silica gel was developed using tetraphenylporphyrin (Tpp), which showed a distinguishable color change depending on pH. The HDI was prepared by mixing dichloro(tetraphenylporphyrinato)phosphorus chloride (PTpp) and MgCl<sub>2</sub> with SiO<sub>2</sub> and drying at 130 °C for 24 h. During the preparation, the PTpp was decomposed into the protonated Tpp (H<sub>2</sub>Tpp<sup>2+</sup>). The pH change arose from proton release by the reaction of MgCl<sub>2</sub> with silanol of the SiO<sub>2</sub> under dry conditions and neutralization under humid conditions. The HDI showed green color due to H<sub>2</sub>Tpp<sup>2+</sup> under dry conditions and orange color due to Tpp under humid conditions. However, the HDI underwent partial decoloration on extended exposure to sunlight. Here, to prevent this decoloration, UV-absorbents coumarin and dibenzosuberone were loaded onto the HDI. The HDIs with coumarin and without coumarin were irradiated at 352 nm and their microscopic absorption spectra were measured on a confocal laser scanning microscope. The absorbance at 650 nm and 515 nm of the HDI were monitored under dry and wet conditions, respectively. The light-protecting ability of UV-absorbent was analyzed by assuming that the decomposition process obeyed first-order kinetics. It was concluded that the additions of 0.125 wt% of coumarin and 0.050 wt% of dibenzosuberone were effective to prevent decoloration of green color of H<sub>2</sub>Tpp<sup>2+</sup> as well as orange color of Tpp.