

## クマリン類を含浸させたポルフィリン型湿度検出剤の耐光性評価

松本 朋子<sup>a)</sup>・菅野 健人<sup>b)</sup>・松本 仁<sup>c)</sup>・笛田 佳之<sup>d)</sup>・保田 昌秀<sup>e)</sup>

## Evaluation of UV-Stability of Coumarins-Loaded Porphyrin-Type Humidity Indicator

Tomoko MATSUMOTO, Kento SUGANO, Jin MATSUMOTO, Yoshiyuki FUEDA, Masahide YASUDA

## Abstract

Cobalt-free humidity detection indicator (HDI) for silica gel was developed using tetraphenylporphyrin (Tpp) which showed distinguishable color change depending on pH. The HDI was prepared by the mixing of dichloro(tetraphenylporphyrinato)phosphorus chloride (PTpp) and MgCl<sub>2</sub> with SiO<sub>2</sub> beads and the 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 a 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 took place partial decoloration on extended exposure to sunlight. Here, in order to prevent this decoloration of the HDI by sun light, UV-absorbents such as 7-methoxycoumarin (**1a**) and 6-methylcoumarin (**1b**) were loaded to the HDI. The HDIs with and without **1** were irradiated at 352 nm by black light under dry conditions. The irradiated HDI beads were analyzed by microscopic absorption spectra on a confocal laser scanning microscope. The absorbance (*A*) at 650 nm of the HDI was monitored. The light-protecting ability of UV-absorbent was evaluated by the slope (%*R*) for time-conversion plots of absorbance ratio (*A/A*<sub>0</sub>), where *A*<sub>0</sub> denotes absorbance before irradiation. Since the %*R* values were minimum values at the loading of 0.100 wt% of **1a** and 0.075 wt% of **1b**, these were determined to be the optimized concentrations. Thus the loading of **1** was effective to prevent the color degradation.

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

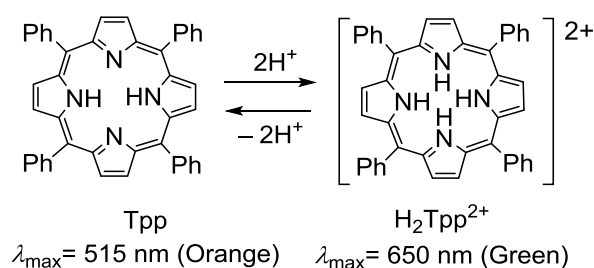
## 1. はじめに

## 1.1 湿度検出剤

シリカゲルは二酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>) を主成分とする無定形の多孔質物質であり、広い表面積と強い吸着力を持ち、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。なかでも、乾燥用シリカゲルは、湿度管理を必要とする半導体や電子部品などの搬送に多用される。シリカゲルの吸湿能は、湿度によって色調変化する湿度検出剤 (HDI, Humidity detection indicator) を用いて管理されている。最近までHDIとして塩化コバルトを含浸したシリカゲル (通称 青ゲル) が最も一般的に用いられてきた。このHDIは、相対湿度が高まると、青色の塩化コバルトが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惧物質に

指定され<sup>1)</sup>、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惧物質を含まない安全なHDIの開発が望まれている。しかし、市販の青ゲル代替品の多くは、色調変化が分かりづらいことや色素が水分で溶出するなどの問題を含んでいる。我々は、青ゲルに代わるコバルトフリーHDIとして、pHによって顕著な色調変化を示すポルフィリン発色団 (Fig. 1)<sup>2)</sup> に注目して、富士シリシア化学と共同で、ポルフィリン型HDIを開発している<sup>3,4)</sup>。



**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>).

a) 産学・地域連携センター助教

b) 環境応用化学科学部生

c) 工学基礎教育センター准教授

d) 富士シリシア化学株式会社

e) 環境応用化学科教授

## 1.2 ポルフィリン型湿度検出剤

ポルフィリン型 HDI<sup>6)</sup>は、ジクロロテトラフェニルポルフィリナトリン塩化物錯体 (PTpp)、MgCl<sub>2</sub> をシリカゲルに含浸させ、加熱乾燥することで調製される (Fig. 2)。シリカゲルのシラノール基 (Si-OH) は、加熱下で MgCl<sub>2</sub> と反応して酸を発生させる<sup>6)</sup>。同時に PTpp は加熱と酸の存在によって中心金属のリンを脱離し (Fig. 2)、テトラフェニルポルフィリンプロトン付加体 (H<sub>2</sub>Tpp<sup>2+</sup>) が生じ、緑色を呈する。

一方、吸湿時には SiO<sub>2</sub> 内のプロトン濃度が減少し、H<sub>2</sub>Tpp<sup>2+</sup> は脱プロトンしてテトラフェニルポルフィリン (Tpp) を生成してオレンジ色を呈する。このように、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。湿潤状態の HDI を乾燥することによって緑色の HDI に戻る可逆応答性も示す。

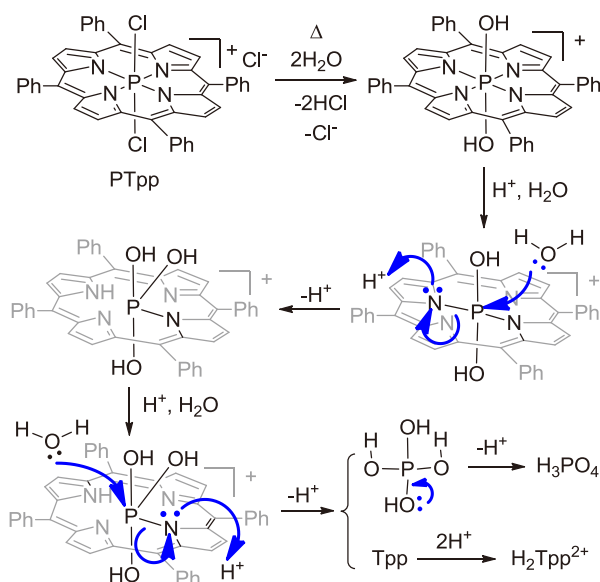


Fig. 2 Proton-induced elimination of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> from dichloro-(tetraphenylporphyrinato)phosphorus chloride (PTpp).

## 1.3 研究目的

ポルフィリン型 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。そこで、我々は HDI の耐光性について検討している。既にクマリン (1c) およびジベンゾスベレン酮などの紫外線吸収剤を HDI に含浸させる方法で、耐光化に成功している<sup>7)</sup>。また、HDI の退色は H<sub>2</sub>Tpp<sup>2+</sup> の 348 nm での UV 吸収に起因していることを見出している。そこで、本研究では、さらに低濃度で耐光性を示す紫外線吸収剤を探索するために、Fig. 3 に掲げる置換ク

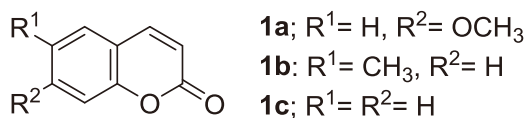


Fig. 3 Coumarin derivatives (1) as UV-absorbent.

マリン類、7-メトキシクマリン (1a) および 6-メチルクマリン (1b) を選定して、1a および 1b を含浸させた HDI を調製し、その耐光性を評価したので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 湿度検出剤 (HDI) の調製

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。PTpp は既報<sup>7)</sup>に従って合成した。また、MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O、クマリン誘導体は市販品を用いた。HDI の調製手順を次に示す。

1. 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。
2. 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。
3. 1 の溶液の調製：1 を 2.5、5.0、7.5、10.0、12.5 mg をそれぞれメタノール (30 mL) に溶解した。
4. HDI の調製
  - 1) 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 1 の溶液 (30 mL) の順に加えて混合した。
  - 2) 1 時間放置後、ロータリーエバポレーターにて溶媒除去し、次に 130 °C に設定した電気炉で 24 時間加熱乾燥させて、1 を 0.025~0.125 wt% の濃度で含浸した HDI ビーズを調製した。

### 2.2 退色促進試験と吸光光度分析

退色促進試験は、HDI を石英セル (35×10×8 mm) 中に密封し (Fig. 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 ビーズ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クトロン社の



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

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  $\mu\text{m}$  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<sup>8,9)</sup>。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 紫外線吸収剤の吸収スペクトル

溶液中のテトラフェニルポルフィリン (Tpp)、テトラフェニルポルフィリンプロトン付加体 ( $\text{H}_2\text{Tpp}^{2+}$ )、**1a**、**1b** および非置換クマリン(**1c**)の紫外吸収スペクトルを測定した。Fig. 5 (上段) の a、b 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) を示す。また、c、d、e には **1a** のメタノール溶液 ( $1.8 \times 10^{-4}$  M)、**1b** のメタノール溶液 ( $2.0 \times 10^{-4}$  M) および **1c** のメタノール溶液 ( $8.0 \times 10^{-4}$  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、**1a** (c)、**1b** (d) および **1c** (e) はそれぞれ紫外線領域の 360 nm、358 nm、および 345 nm に長波長吸収端を持つ幅広い吸収帯を示した。Fig. 5 (下段) には、ブラックライト (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分かった。

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、**1** 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。

#### 3.2 退色促進試験

乾燥状態での HDI の退色促進試験に対する **1** の添加効果について検討を行った。Fig. 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。Fig. 6 に乾燥状態での 3 つの HDI ビーズの吸収スペクトルの例を示す。650 nm に  $\text{H}_2\text{Tpp}^{2+}$  による吸収が現れている。

Fig. 6 に示すように 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 **1** の含浸量 (0.0–0.125 wt%) の異なる HDI

ビーズについて、選んだ 3 つのビーズの  $A$  の値を示す。

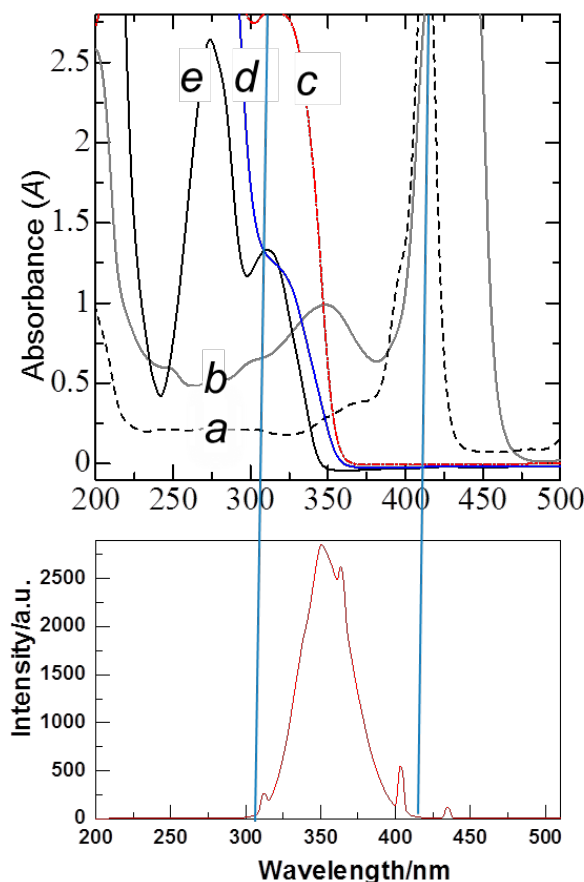


Fig. 5 (Upper) Absorption spectra of Tpp (a,  $2 \times 10^{-4}$  M in MeCN),  $\text{H}_2\text{Tpp}^{2+}$  (b,  $3.0 \times 10^{-5}$  M in MeCN), **1a** (c,  $1.8 \times 10^{-4}$  M in MeOH), **1b** (d,  $2.0 \times 10^{-4}$  M in MeOH) and **1c** (e,  $8.0 \times 10^{-4}$  M in MeOH). (Bottom) Emission spectrum of black light (Hitachi FL8BL-B).

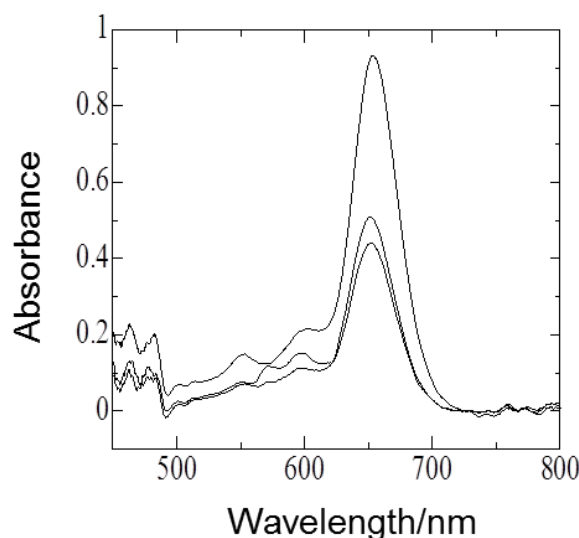
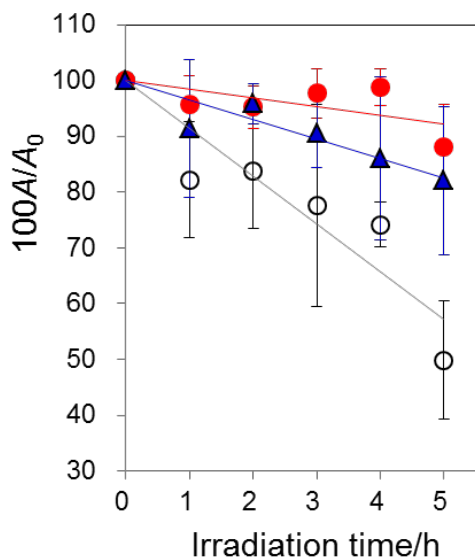


Fig. 6 Micro-region absorption spectra of three HDI beads under dry conditions.

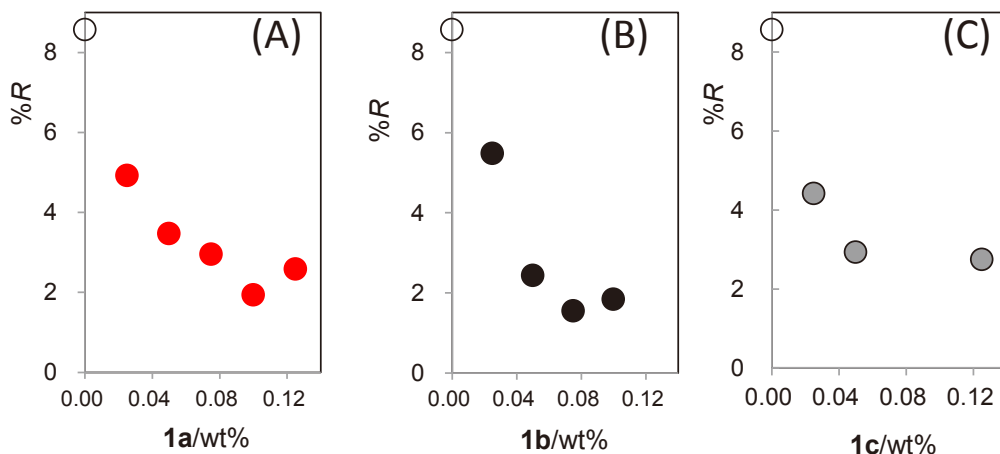


**Fig. 7** Time-conversion plots of  $A/A_0$  in HDI under UV-irradiation under dry conditions. The  $A$  was measured at 650 nm: HDI without UV-absorbent ( $\circ$ ) and with **1b** (0.050 wt% ( $\blacktriangle$ )) and 0.075 wt% ( $\bullet$ )).

### 3.3 耐光効果の評価

退色反応は直線的に起こると仮定して、その評価は、式(1)を用いて行った。ここで、 $[P]$ は $H_2Tpp^{2+}$ の濃度、 $[P]_0$ はUV照射前の濃度を表す。ランバート・ベア則で $[P]$ は $A$ に比例しているの、各照射時間における $A$ の照射前の吸光度 ( $A_0$ ) に対する比 ( $A/A_0$ ) を3つのピーズのそれぞれに対して求めて平均化した。**Fig. 7**には、**1b**含浸HDIの場合の $100 \times A/A_0$  の平均値の照射時間 ( $t$ ) に対するプロットの例を示す。用いた**1**の量によってそれぞれ異なる傾きを持つ直線上にプロットされた。プロットの傾きから退色率 $\%R$  [ $\%h^{-1}$ ]を求め、**Table 1**に示す。

$$\frac{100[P]}{[P]_0} = \frac{100A}{A_0} = \%R \times t \quad (1)$$



**Fig. 8** Plots of  $\%R$  vs. the loading concentration of **1** in HDI. The  $\%R$  value of HDI without UV-absorbents was 8.57 ( $\circ$ ). Data for **1c** were referred from Ref. 7: **1a** (A), **1b** (B), and **1c** (C).

**Fig. 8**には、含浸させた**1**の重量濃度に対する $\%R$ の依存性を示す。紫外線吸収剤を含まない場合の $\%R$ 値は $8.57\%h^{-1}$ であった。クマリン類を含まない場合、含浸量の増加とともに $\%R$ 値は小さくなり、紫外線吸収剤の含浸によって退色が抑制されていることが分かる。**1a**では含浸量0.100wt%で $\%R$ 値が最小の $1.93\%h^{-1}$ となり、最適濃度であることが分かる。**1b**の $\%R$ 値は、含浸量0.075wt%で最小の $1.55\%h^{-1}$ となり、最適濃度であることが分かる。以前、検討したクマリン (**1c**) の $\%R$ 値の最小値は $2.51\%h^{-1}$ であったことから、**1c**よりも長波長側に吸収を持ち、吸光係数が大きい**1a**、**1b**では、 $H_2Tpp^{2+}$ の348 nmの吸収との重なりが大きくなり、低濃度で退色抑制効果を大きく変わったと思われる。

## 4. 結論

紫外線吸収剤であるクマリン誘導体を共含浸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、以前報告した非置換クマリンの場合の最適濃度0.125wt%比べて**1a**では0.10wt%、**1b**では0.075wt%の低濃度で耐光効果があることが分かった。開発したクマリン含浸HDIは耐光性と顕著な色調変化および可逆応答性を持つことから、産業界のニーズに応えたHDIであると思われる。

## 参考文献

- 1) 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, p. 52, 1991.
- 2) P. Hambright: "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.
- 3) Y. Fueda: “Water detection composition and water detection indicator”, U.S Patent, 7772215, 2006.
- 4) J. Matsumoto, 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**, pp.1484–1485, 2005.
- 5) T. Matsumoto, 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**, pp.623–628, 2011.
- 6) L. G. Gordeeva, 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**, pp.685–691, 2006.
- 7) 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: “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”, 化学工学論文集, **42**, pp.123–128, 2017.
- 8) Y. Fueda, H. Suzuki, Y. Komiya, Y. Asakura, T. Shiragami, J. Matsumoto, H. Yokoi and M. Yasuda: “Bactericidal Effect of Silica Gel-Supported Porphyrinatophosphorus(V) Catalysts on *Escherichia coli* under Visible Light Irradiation”, Bull. Chem. Soc. Jpn., **79**, pp.1420–1425, 2006.
- 9) T. Matsumoto, R. Shiraki, J. Matsumoto, T. Shiragami and M. Yasuda: “Absorption Spectrophotometry in Micro-Region Using Confocal Laser Scanning Microscope (in Japanese)”, Bunseki Kagaku, **57**, pp.819–824, 2008.

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

Run No.	UV-absorbent (wt%) <sup>a)</sup>	Beads no.	Absorbance ( <i>A</i> ) at 650 nm						%R (%h <sup>-1</sup> ) <sup>e)</sup>
			<i>t/h</i> =0 <sup>b)</sup>	1	2	3	4	5	
1 <sup>d)</sup>	-	1	0.174	0.162	0.151	0.118	0.126	0.101	8.57
		2	0.127	0.092	0.092	0.125	0.100	0.048	
		3	0.143	0.116	0.132	0.095	0.102	0.077	
2	1a (0.025)	1	0.112	0.097	0.101	0.100	0.097	0.086	4.92
		2	0.105	0.100	0.093	0.091	0.084	0.075	
		3	0.205	0.179	0.172	0.192	0.165	0.146	
3	1a (0.050)	1	0.249	0.246	0.235	0.223	0.233	0.226	3.47
		2	0.253	0.195	0.236	0.215	0.175	0.169	
		3	0.211	0.207	0.211	0.205	0.201	0.187	
4	1a (0.075)	1	0.287	0.279	0.295	0.266	0.292	0.268	2.95
		2	0.191	0.190	0.190	0.174	0.179	0.193	
		3	0.200	0.187	0.177	0.149	0.139	0.134	
5	1a (0.100)	1	0.269	0.263	0.234	0.222	0.219	0.226	1.93
		2	0.195	0.204	0.196	0.218	0.192	0.184	
		3	0.256	0.248	0.241	0.251	0.232	0.240	
6	1a (0.125)	1	0.279	0.283	0.297	0.280	0.286	0.278	2.58
		2	0.396	0.407	0.413	0.407	0.369	0.244	
		3	0.274	0.268	0.272	0.193	0.177	0.265	
7	1b (0.025)	1	0.076	0.069	0.063	0.058	0.052	0.049	5.48
		2	0.070	0.068	0.072	0.064	0.058	0.055	
		3	0.134	0.080	0.107	0.134	0.100	0.106	
8	1b (0.050)	1	0.206	0.198	0.181	0.179	0.153	0.157	2.43
		2	0.165	0.141	0.141	0.145	0.202	0.172	
		3	0.183	0.173	0.186	0.177	0.142	0.168	
9	1b (0.075)	1	0.329	0.296	0.305	0.314	0.321	0.266	1.55
		2	0.283	0.277	0.264	0.291	0.290	0.247	
		3	0.333	0.331	0.332	0.316	0.321	0.320	
10	1b (0.100)	1	0.259	0.270	0.258	0.250	0.260	0.240	1.84
		2	0.270	0.249	0.240	0.258	0.250	0.238	
		3	0.234	0.219	0.278	0.216	0.177	0.215	
11 <sup>e)</sup>	1c (0.125)	1	0.731	0.711	0.710	0.698	0.701	0.692	2.51
		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	

- a) UV-absorbent. The values in parenthesis were concentrations in wt% of UV-absorbent. b) Irradiation time in hour. c) The retardation ratio (%R) was determined from the slope for the plots of  $A/A_0$  against irradiation time (*t*). d) HDI without UV-absorbent. e) Refereed from Ref 7.