

機能性化粧品として期待できる皮膚ガス応答性発色素材の研究開発

島根大学大学院自然科学研究科

笹井 亮

In this research, I investigated the molecular detectable ability of the hybrid films of dyes with ion-exchangeable layered inorganic compounds. It was found that the protonation reaction of cationic porphyrin derivatives rapidly proceeded in the interlayer space of layered α -zirconium phosphate modified with decylamine, even when the concentration of proton is relatively low. In the case of the hybrid film of anionic pyrene with layered double hydroxide (LDH), the photoluminescence intensity ratio of between monomer and excimer species of pyrene linearly depended on the toluene concentration in ethanol solution. I show for the first time that the LDH sheet film with fluorescein dyes and 1-butanedisulfonate could quantitatively detect ammonia in an aqueous solution by its photoluminescence intensity. These results are indicated that film materials which can detect specific molecules dissolved in solution can be prepared by hybridizing suitable dyes with ion-exchangeable layered inorganic compounds. Moreover, the present materials will be applicable for molecular detection of specific molecules in skin-gas and sweat.

1. 緒言

イオン交換性を有する無機層状化合物が構造中に有する層空間は、性質の異なる様々な分子を複数種取り込むことができる(共存)だけでなく、同一空間でそれぞれの分子がお互いに邪魔することなく本来の特性を発揮できる(共栄)空間となる。著者はこれまでにこのような複数の機能分子が共存共栄できる系(複数機能共存共栄系)を、イオン交換性無機層状化合物として粘土鉱物の一種であるスメクタイトや層状複水酸化物(LDH)、層状チタン酸を用い、その層間に界面活性剤などで創製できる分子吸着場と、吸着分子の酸化分解のための光触媒部位や特定の分子吸着の可否を示す環境応答性部位とを共存共生させた系を実現してきた¹⁻¹⁶⁾。特に吸着場と環境応答性部位の複合機能共存共栄系では、これまでに相対湿度、高湿度下でのアンモニウム、二酸化窒素、芳香族化合物などを発光強度変化により簡易定量検知できる材料の創製に成功している^{4-7, 9-11, 13-16)}。このように特定分子の検知が可能な材料は、吸着場や環境応答性部位の組み合わせにより、本研究が最終目標とする皮膚ガス中に含まれる各種分子を吸着・濃縮・検知できる材料となりうることを期待できる。そこで本研究では、イオン交換性層状無機化合物として層状 α リン酸ジルコニウム(α ZrP)および層状複水酸化物(LDH)を用い、その層間に両親媒性分子と色素を複合化した透明膜の創製と、その分子検知能について評価した。さらに材料化に向けた取り

組みの一つとして、LDHシートの検知材料化も行った。

2. 方法

2.1. α ZrPをホストとした複合透明膜の創製と検知能評価

既報¹³⁾に従って、第一希元素化学工業(株)より提供された α ZrP粉末をTetramethylammonium hydroxide水溶液に分散することにより調製した α ZrPナノシート水懸濁液を減圧ろ過することにより得られるゲル状のろ取物をガラス基板上に転写すること(ろ過膜転写法)により α ZrP透明膜を作製した。この α ZrP透明膜をbutylamine(BA)と α , β , γ , δ -tetrakis(-methylpyridinium-4-yl) porphyrin(TMPyP)との混合水溶液に浸漬することで、複合透明膜(α ZrP/BA/TMPyP透明膜)を作製した。得られた α ZrP/BA/TMPyP透明膜の評価は、XRD、紫外可視吸収スペクトルおよび発光スペクトル測定により行った。この α ZrP/BA/TMPyP透明膜中のTMPyPのピロール基のプロトン化挙動について評価することで、水溶液中のプロトン濃度検知能を明らかにした。TMPyPのプロトン化は、濃度の異なる塩酸([HCl]=0~0.01 mol/L)に α ZrP/BA/TMPyP透明膜を浸漬した後に、 α ZrP/BA/TMPyP透明膜の紫外可視吸収スペクトルを透過法により測定することにより評価した。

2.2. LDHをホストとした複合透明膜の創製と検知能評価

既報¹⁴⁾に従って、協和化学工業(株)製の炭酸イオン型LDHを原料として、NaClを含む酢酸緩衝溶液を用いた脱炭酸イオン化およびプロピオン酸イオンとの陰イオン交換反応により得られるプロピオン酸イオン型LDHを水に分散することにより調製したLDHナノシート水分散液を用いてろ過膜転写法によりLDH透明膜を作製した。この



Research and Development of Promising Skin-Gas Responsive Coloring Materials as Functional Cosmetics

Ryo Sasai

Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University

LDH透明膜を1-pyrenesulfonic acid (Py) のEtOH溶液に浸漬することで、複合透明膜(LDH/Py透明膜)を作製した。得られたLDH/Py透明膜の評価は、XRD、紫外可視吸収スペクトル測定および発光スペクトル測定により行った。このLDH/Py透明膜をトルエン濃度の異なるEtOH溶液中に浸漬した場合の発光スペクトル変化を精査することで、このLDH/Py透明膜のトルエン検知能を評価した。

2.3. LDHシートへの両親媒性分子と色素の複合化と水中アンモニア検知能評価

(株)日本触媒より提供されたLDHが保持・固定化された膜材料であるLDHシートを出発物質として次の方法により色素複合材料の作製を行った。既報⁹⁾で報告したLDH粉末へのブタンスルホン酸(C4S)とフルオレセイン色素(AFD)の複合化手法を参考にして、まずLDHシートを窒素気流下で酢酸-EtOH溶液に浸漬することで酢酸イオン型LDHシートを作製した。この酢酸イオン型LDHシートを所定量のC4S(LDHの陰イオン交換容量(AEC)に対して300%)およびAFD(AECに対して0.025%)を溶解した混合水溶液に、窒素気流下で浸漬することでLDH/AFD/C4Sシートを作製した。得られたLDH/AFD/C4Sシートの評価は、XRD、FT-IR(ART法)、拡散反射スペクトルおよび発光スペクトル測定により行った。このLDH/AFD/C4Sシートの検知能評価は、濃度の異なるアンモニア水に浸漬した後のLDH/AFD/C4Sシートの拡散反射スペクトルおよび発光スペクトルの変化により評価した。

3. 結果・考察

3.1. α ZrPを宿主とした複合透明膜の創製と検知能評価¹³⁾

本研究で作製した α ZrP/BA/TMPyP透明膜を酸性水溶液に浸漬すると、図1のように膜の色調が変化することが明らかとなった。これは図2に示すようなTMPyPの構造中に存在するピロール部位のプロトン化反応が進行したことを示すものである。様々なプロトン濃度の水溶液に浸漬した場合の紫外可視吸収スペクトル測定の結果、典型的には図3に示すようなスペクトル変化を示す。BAで修飾された α ZrP層間に取り込まれていてもTMPyPのプロトン化反応は、水溶液中と同様に進行した。紫外可視吸収スペクトルの成分解析を詳細に行った結果、TMPyPのプロトン化反応の pK_a 値が水溶液中の値(0.80と2.06)とは異なり、 α ZrP/BA/TMPyP透明膜中では2.4と2.6という値を示すことが明らかとなった。このように α ZrP/BA/TMPyP透明膜中ではTMPyPのプロトン化反応が低プロトン濃度で効率よく進行するようになることが明らかになった。酸性水溶液浸漬後の α ZrP/BA/TMPyP透明膜のXRD測定の結果、プロトン化反応の進行に伴い、層間距離の低下が観測された。この結果は、BAが層間から脱離したことを示唆する。また、この α ZrP/BA/TMPyP透明膜の酸性水溶液への浸漬により生成したプロトン化TMPyPの脱プロトン化反応は、塩基性水溶液に浸漬しても進行しなかった。これは層間にBAが存在しないため、層間に固定化されたプロトンが脱離されないためと考えら

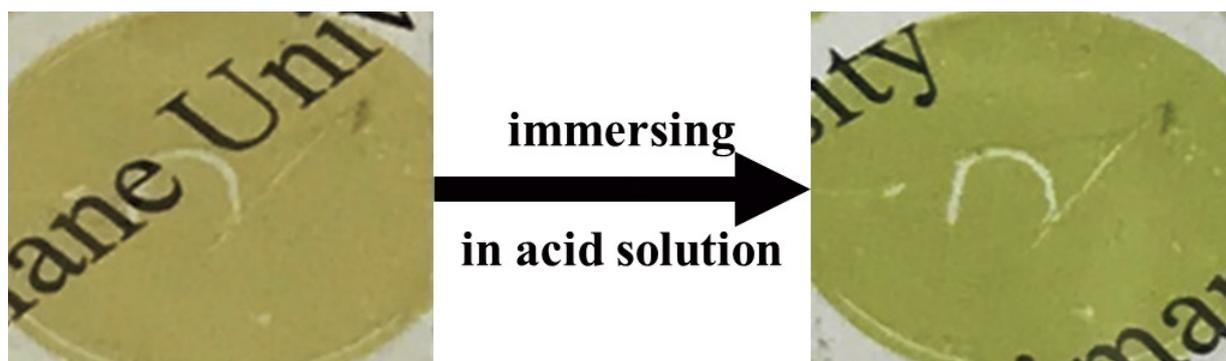


図1 α ZrP/BA/TMPyP透明膜の酸性水溶液浸漬前後の色調

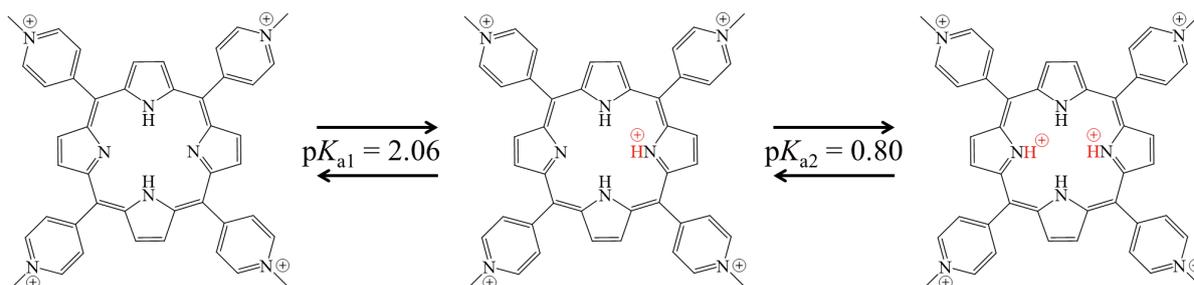


図2 水溶液中におけるTMPyPのプロトン化反応

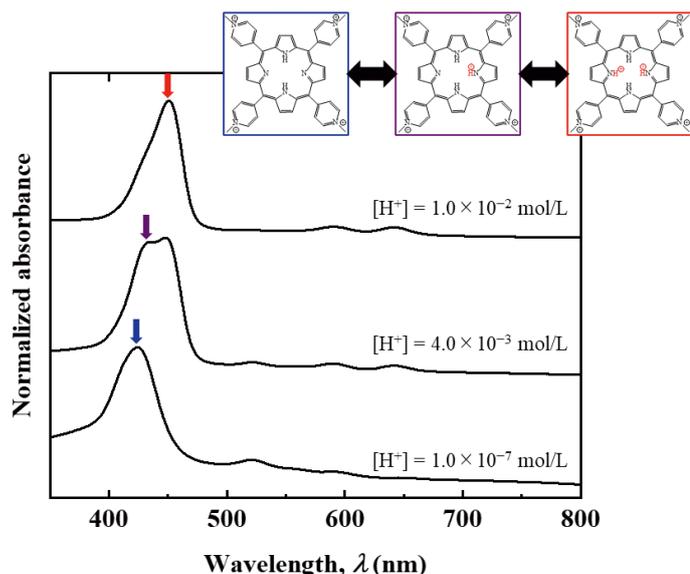


図3 α ZrP/BA/TMPyP 透明膜の異なるプロトン濃度での紫外可視吸収スペクトル

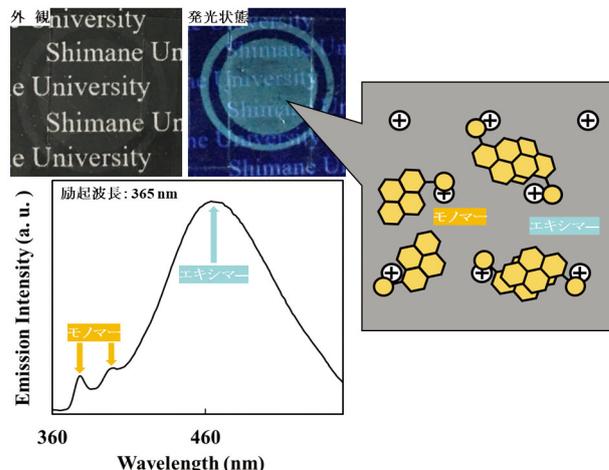


図4 LDH/Py 透明膜の外観、紫外線照射下での発光状態、発光スペクトルおよび LDH 上での Py 分子の存在状態のモデル図

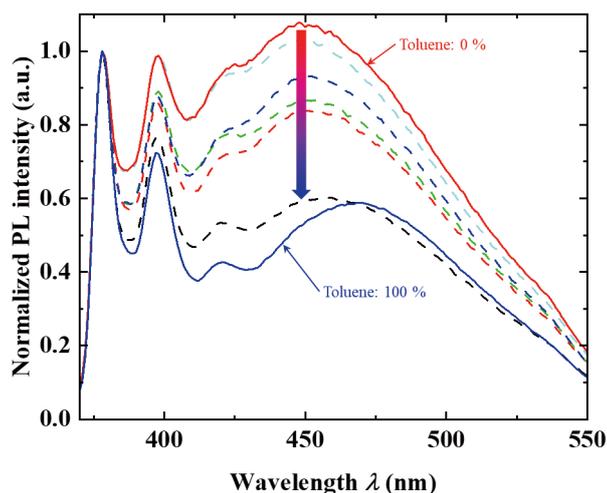


図5 異なるトルエン含有量の EtOH 溶液に浸漬した場合の LDH/Py 透明膜の発光スペクトル。励起光波長：365 nm

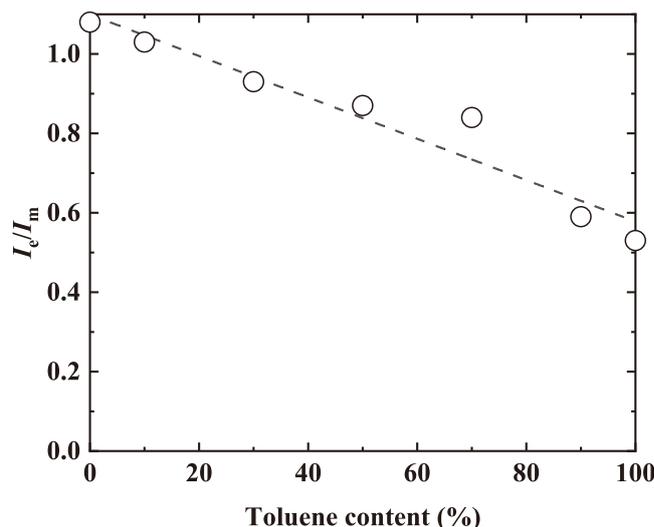


図6 EtOH 中のトルエン含有量に対する I_e/I_m 値依存性

れる。このことからこの α ZrP/BA/TMPyP透明膜は、発汗などにより発生する皮膚上の体液の酸性度の微小な変化の検知に利用できる可能性を秘めたものであると考えられる。

3. 2. LDHを宿主とした複合透明膜の創製と検知能評価¹⁴⁾

図4に作製したLDH/Py透明膜の外観、紫外線照射下での発光状態、発光スペクトルおよびLDH上でのPy分子の存在状態のモデル図を示す。図4の通りLDH/Py透明膜は、透明かつPy由来の発光を示した。また、観測された発光のほとんどは、モデル図に示すような分子間相互作用をしたPy分子由来のエキシマー発光であることがわかった。このような発光特性を有するLDH/Py透明膜を異なるトルエン濃度のEtOH溶液に浸漬した場合の発光スペクトル

を図5に示す。約370nmに観測されるPyモノマー由来の発光強度に対して約450nmに観測されるPyエキシマー由来の発光強度が、トルエン濃度の増加に伴い減少することが明らかとなった。この現象は、LDH/Py透明膜が溶媒中のトルエンをPyエキシマー由来の発光強度の変化により検知できる材料であることを示唆するものである。また、Pyモノマー由来の発光強度(I_m)に対するPyエキシマー由来の発光強度(I_e)の比(I_e/I_m)は、EtOH中のトルエン含有量の増加とともに直線的に減少した(図6)。これは強度比によりEtOH中トルエン含有量を定量評価できることを示唆するものである。このような発光強度比変化は、LDH/Py透明膜中に存在するエキシマー発光種がトルエン分子の吸着によりモノマー発光種に変換されることによると考えられる。この発光種の変換には、LDH/Py透明膜中の

Py分子周辺の親水性と疎水性のバランスが大きく影響していると考えられる。今後、水溶液中や気相中でのトルエン検知能に関する研究が必要であるが、今回の結果は、LDH/Py透明膜がシックハウス症候群や芳香族中毒の検知に有用な材料であろう。

3.3. LDHシートへの両親媒性分子と色素の複合化と水中アンモニア検知能評価¹⁶⁾

すべてのイオン交換性層状無機化合物と色素の複合体の透明膜が必ずしも作製できるとは限らない。そこで透明ではないがイオン交換性層状無機化合物の一種であるLDHを担持・固定化したシートであるLDHシート(株日本触媒より提供)を用いたLDH/AFD/C4Sシートの作製を試みた。得られたLDH/AFD/C4Sシートは、図7に示すようにAFD由来の黄色を示すとともに、ブラックランプ下でAFD由来の発光を示した。この結果は、既報で示したLDH/AFD/C4S粉末を相対湿度40%以上の環境に置いた場合と同じであることから、出発原料をLDHシートとした場合でもLDH/AFD/C4S粉末試料と同等の性能を示すLDH/AFD/C4Sシートが得られたことを示唆するものである。この得られたLDH/AFD/C4Sシートを濃度の異なるアンモニア水に浸漬した場合に得られる470nmで励起して得られる発光スペクトルを図8(a)に示す。図8(a)に示すように水中のアンモニア濃度の増加とともに、発光強度も増加することが明らかとなった。この結果は、このLDH/AFD/C4Sシートが水中のアンモニアの存在を発光増強により検知できるだけでなく、その濃度を定量的に検知できる可能性を示唆するものである。定量性を確かめるために、図8(b)に発光ピークでの発光強度のアンモニア濃度依存性を示す。このアンモニア濃度依存性から、このLDH/AFD/C4Sシートの発光強度は、アンモニア濃度の

対数に対しておおよそ比例した。特にアンモニア濃度が10ppm以下では比較的良好な直線性を示していることから、このLDH/AFD/C4Sシートは、水に溶存したアンモニアを、特に低濃度において発光強度により定量的に検知できる材料として利用できる可能性をもつことが明らかである。図9にLDH/AFD/C4Sシートを様々な濃度のアンモニア水に浸漬した場合に得られる拡散反射スペクトルをピークでの光吸収強度で規格化したスペクトルを示す。このスペクトルから、460nm付近に観測される吸収の強度がアンモニア濃度の増加に伴い減少していることがわかった。この460nm付近の吸収は、AFDがモノアニオン体(図10)として存在する場合に観測される吸収帯であることから、アンモニアが存在しない場合にLDH/AFD/C4Sシート中に存在しているAFDのモノアニオン体が、アンモニア濃度の上昇に伴い上昇するpHの影響を受け、モノアニオン体よりも高輝度発光を示すジアニオン体へと変化したためと考えられる。人が緊張状態に置かれるなど、身体的・精神的ストレス(疲労)にさらされると皮膚ガス中のアンモニア濃度が増加するとの報告もある点を考慮すると、ここで得られたLDH/AFD/C4Sシートのアンモニア検知能をさらに高感度化することで、このLDH/AFD/C4Sシート

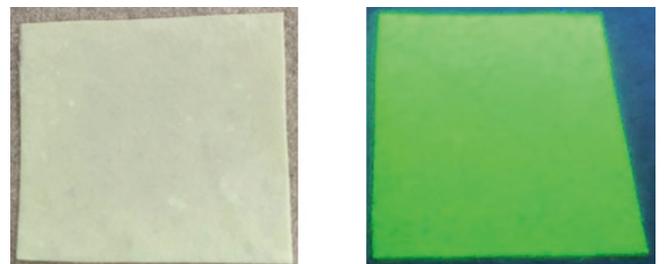


図7 LDH/AFD/C4Sシートの外観(左)とブラックランプ下での発光外観(右)

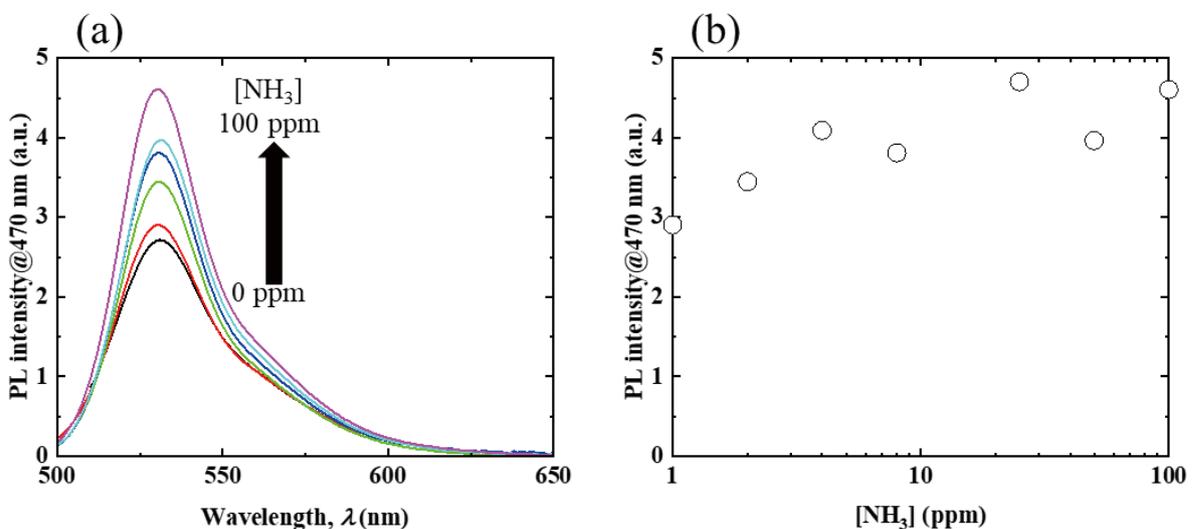


図8 (a)LDH/AFD/C4Sシートを異なるアンモニア濃度の水溶液に浸漬した際に得られる発光スペクトル。励起光波長：470 nm。(b)ピーク波長での発光強度のアンモニア濃度依存性

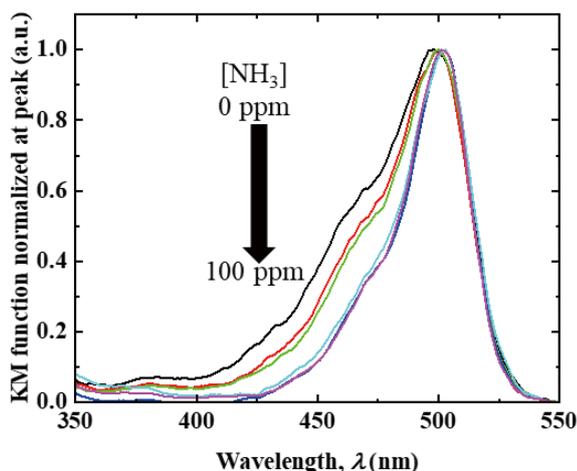


図9 LDH/AFD/C4Sシートを異なるアンモニア濃度の水溶液に浸漬した際に得られる拡散反射スペクトル。縦軸は、ピークでの吸収強度で規格化した値

がアンモニアを指標とした疲労やストレス検知素材として利用可能であろう。機能性化粧品としての利用を考えた場合には、このLDH/AFD/C4Sシートに高いアンモニア吸着除去能の付与が課題の一つとして挙げられよう。

4. 総括

本研究では、大気中や水中に存在する特定の分子に対して色調や発光特性の変化を示す材料として、イオン交換性層状無機化合物をホストとして色素と複合化した材料の創製とその評価を行った。特に将来のデバイス化を見据え、“膜”材料に注目した研究を展開した。その結果、今回用いた層状αりん酸ジルコニウムや層状複水酸化物が、このような材料のホスト材料として非常に有用であることを明らかにできた。特にこのような層状化合物の場合には、その層間に選択的検知を実現できる“場”の作り込みや、色調や発光変化の起源となる色素を層間にどのような状態で担持するかが重要であることが明らかとなった。すなわち、層間の特性を十分に制御することができ、そこに応答性を付与することができれば、様々な分子に対して特異的な応答を示す材料を、自在に作ることもできる可能性を示せたものと考えられる。今回の結果に基づき、今後さらに2次元ナノ空間の特性制御を進め、そこに応答性をもつ色素を効果的に配置することにより、特定の分子を選択的に検知可能な材料のラインナップを増やしていく予定である。ラインナップの拡充により、化粧品分野さらにメディケア分野に利用可能な皮膚ガス検知材料へと今後深化させていく予定である。

謝辞

本研究で用いたイオン交換性層状無機化合物のうち、層状αりん酸ジルコニウムは第一稀元素化学工業(株)の中島靖

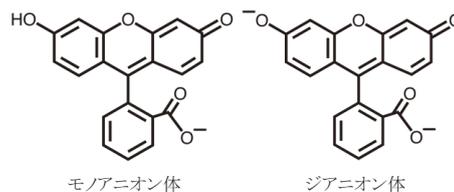


図10 AFDのモノアニオン体とジアニオン体の分子構造

氏より、LDHシートを(株)日本触媒の山下毅氏、小川賢氏、高澤康行氏よりご提供いただきました。LDH/AFD/C4Sシートの作製に関しては、堀江化工(株)の吉原一紗氏にご尽力いただきました。この場をお借りして深謝いたします。

(引用文献)

- 1) R. Sasai, D. Sugiyama, S. Takahashi, Z. Tong, T. Shichi, H. Itoh, K. Takagi, *J. Photochem. Photobiol. A* **155**, 223-229 (2003).
- 2) R. Sasai, Y. Hotta, H. Itoh, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **116**, 205-211 (2008).
- 3) R. Sasai, T. Itoh, W. Ohmori, H. Itoh, M. Kusunoki, *J. Phys. Chem. C* **113**, 415-421.
- 4) R. Sasai, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **18**, 082003 (6 pages) (2011).
- 5) 笹井亮, 森田理夫, *粘土科学* **49**, 1-5 (2011).
- 6) 笹井亮, *ゼオライト* **28**, 2-9 (2011).
- 7) R. Sasai, N. Iyi, H. Kusumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 562-568 (2011).
- 8) R. Sasai, R. Watanabe, T. Yamada, *Appl. Clay Sci.* **93-94**, 72-77 (2014).
- 9) R. Sasai, M. Morita, *Sensors Actuators B* **238**, 702-705 (2016).
- 10) Y. Date, Y. Matsui, Y. Kagawa, E. Hino, T. Fujii, M. Suzaki, K. Aoki, R. Sasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **90**, 148-153 (2017).
- 11) T. Fujimura, T. Shimada, R. Sasai, S. Takagi, *Langmuir* **34**, 3572-3577 (2018).
- 12) Y. Aoyama, T. Fujimura, R. Sasai, *Chem. Lett.* **48**, 40-42 (2019).
- 13) T. Fujimura, Y. Aoyama, R. Sasai, *Tetrahedron* **58**, 150912 (4 pages) (2019).
- 14) T. Fujimura, Y. Akagashi, Y. Aoyama, R. Sasai, *Int. J. Photoenergy* 8870930 (7 pages) (2020).
- 15) 笹井亮, *C & I Commun.* **45**, 34-37 (2020).
- 16) 笹井亮, 藤村卓也, 伊達勇介, *セラミックス* **55**, 859-862 (2020).
- 17) R. Sasai, S. Yamamoto, A. Naito, T. Fujimura, *Nanomaterials in submitted* (2021).