

機関番号：84421

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750201

研究課題名 (和文) 蛍光性界面活性剤の毛髪組織への浸透挙動

研究課題名 (英文) Osmotic Behavior of fluorescent surfactant toward hair organism

研究代表者

佐藤 博文 (Hirofumi Sato)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：70443546

研究成果の概要 (和文)：蛍光発光機能と界面活性能を併せ持つ蛍光性の界面活性剤を開発し、その界面物性が蛍光発色と連動することを明らかとした。さらに、蛍光性界面活性剤がヒトの毛髪組織に浸透することを蛍光顕微鏡で観測することにより明らかとした。

研究成果の概要 (英文)：Fluorescent surfactant, which has both fluorescent behavior and surface active functions, was developed, and the surface activities were related with the fluorescent colors. Moreover, the fluorescent surfactant penetrated into the human hair organism by the fluorescent microscope observation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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：界面活性剤、蛍光、ピレン、浸透挙動、会合状態

1. 研究開始当初の背景

界面活性剤は工業製品や食品、日用品など我々の身近なところでも多岐にわたり使用されている化合物であり、特異的吸着・凝集挙動など興味深い性質を有しているため幅広く基礎研究が行われ、新規物性を有する構造の開発も盛んに研究されている。近年、さらなる機能開発や改良を目指し、さまざまな構造を有する界面活性剤が開発されている。これらの製品化の段階では、その構造に由来する薬用性や毒性、連続使用による蓄積・浸透などこれらの挙動を明らかにすることが重要な研究課題である。しかしながら、通常の界面活性剤は検出が難しく、組織への界面活性剤の浸透挙動に関する研究は、二次イオ

ン化質量分析法 (SIMS) を利用したイメージングに関する研究以外行われていない。さらに、SIMS でも十分な分解能が得られず、スパッタリングによる試料破壊の結果、微細な組織への浸透挙動が観測できないという欠点がある。これらの問題点を解決するため、本研究では全く新しい概念として、疎水基の先端にフルオロフォアを導入した蛍光発光特性を有する界面活性剤 (蛍光性界面活性剤) の開発に取り組んだ。蛍光性界面活性剤は自身が蛍光プローブとして機能するため、界面活性剤自身の挙動を非破壊で高感度検出可能であると期待できる。本研究では第一歩として、①蛍光性界面活性剤の合成、②界面物性、③光物性、④洗浄を中心に検討した。

2. 研究の目的

背景に記述した問題点を解決するため、本研究では全く新しい概念として、疎水基の先端にフルオロフォアを導入した蛍光発光特性を有する界面活性剤（蛍光性界面活性剤）の開発に取り組んだ。蛍光性界面活性剤は自身が蛍光プローブとして機能するため、界面活性剤自身の挙動を非破壊で高感度検出可能であると期待できる。本研究では蛍光性界面活性剤の合成、界面物性、光物性、洗浄、毛髪組織への浸透挙動を中心に検討した。

3. 研究の方法

蛍光発色団としてピレン骨格を有する界面活性剤を市販のピレンブチル酸から合成した。合成した界面活性剤の界面物性は表面張力測定、動的光散乱による粒径測定、NMRによる自己拡散係数測定によって明らかとした。固体合合状態について走査型電子顕微鏡観測を行った。毛髪組織への浸透挙動観測は蛍光顕微鏡を用いた。

4. 研究成果

蛍光性界面活性剤はピレンブチル酸から誘導合成した。蛍光性アニオン界面活性剤 **1** は1-ピレンブチルカルボン酸をナトリウム塩にすることにより得た。蛍光性カチオン界面活性剤 **2** は4ステップで合成した。すなわち①1-ピレンブチルカルボン酸を *N*-ヒドロキシスクシンイミジルエステルとした後、②アンモニア/エタノールで酸アミド化し、③ボランジメチルスルフィド錯体により還元し、④ヨードメタンを作用させて四級化することにより得た。蛍光性ノニオン界面活性剤 **3** は3ステップで合成した。すなわち①1-ピレンブチルカルボン酸をヨウ素/水素化ホウ素ナトリウムで還元し、②アルコールをトシル化、③モノ PEG400 エーテル化することにより得た。

得られた界面活性剤 **1**~**3** の水溶性について、クラフトポイント (T_{KP}) およびクラウドポイント (T_{CP}) を指標として検討した。その結果、**1** および **3** については常温で十分な水溶性を有していることが明らかとなった。そこで、各種濃度の水溶液の表面張力をWilhelmy法で測定し、濃度に対して表面張力をプロットすることで臨界ミセル濃度(CMC)、および表面張力低下能 (\square_{CMC}) を得た(表1)。その結果、**1** の CMC はラウリン酸ナトリウム **4** のそれと比べて良好であることが明らかとなった。さらに、**3** は **1** に対して約二桁低い CMC を有していることが明らかとなった。また、表面張力低下能を示す \square_{CMC} についてもノニオン界面活性剤の方が低く、**4** とほぼ同程度の値を示した。同じ疎水基を有する界面活性剤について、イオン性よりも非イオン性の方がよい界面物性を有していることが知られており、本系においても同様の傾向が得られている。一方、ギブスの吸着式か

表1 界面物性のまとめ。

	T_{KP} /°C	T_{CP} /°C	$10^4 CMC$ /molL ⁻¹	γ_{CMC} /mNm ⁻¹	a^2 /nm ²
1	<0	—	80	43.0	0.66
2	71	—	—	—	—
3	—	42	1.3	38.0	0.63
4	—	—	260	37.0	0.47

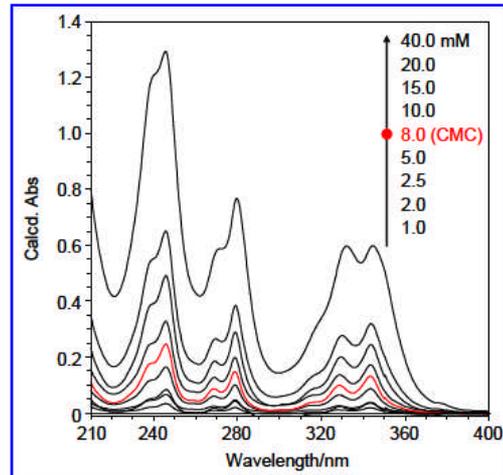


図1 **1** の UV スペクトルの濃度依存性。

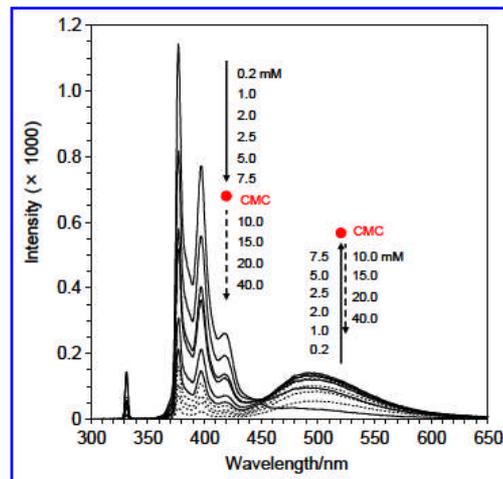


図2 **1** の蛍光スペクトルの濃度依存性。

ら求めた占有面積について、**1** と **3** はほぼ同程度の値を示した。一般的に、非イオン性界面活性剤は分子間の静電反発が無いため、同じ疎水基を有するイオン性のものよりも占有面積が小さくなるといわれている。本系では、平面で大きな疎水基であるピレンが占有面積を決定しているため、両者がほとんど同じ占有面積になったと考えられる。

アニオン界面活性剤 **1** の UV スペクトルを測定し、モル吸光係数 (\square) を算出したところ、 $\square_{245} = 6.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ であり、非常に大きな UV 吸収を有していることが明らか

となった。そのため、通常の UV セル（光路長 > 1 mm）を用いた UV スペクトル測定は不可能なので、石英板に $1\sim 40$ mM の試料をはさんで平均光路長 0.52 cm で透過 UV スペクトルを測定した（図 1）。その結果、CMC 以下の濃度では UV スペ

クトルは形状を保ちながら強度のみが変化し、吸光度は全波長領域で Lambert Beer の関係式に従うのに対して、CMC 以上ではスペクトルの形状がわずかに変化した。特に、 40 mM で 330 nm のピークは約 4 nm のレッドシフトを示した。すなわち、 1 は CMC 以下の濃度では基底状態の会合体を形成していないのに対し、CMC 以上の濃度ではピレン環同士のスタッキング相互作用により会合体が形成されていることが示唆された。

ピレン環は強い蛍光発光性能を有する。 $0.2\sim 40$ mM の濃度範囲で、 1 の 330 nm 光照射による蛍光スペクトルを測定したところいずれの濃度でもピレン環に由来する強い蛍光発光が観測された（図 2）。興味深いことに、CMC 以下の濃度では 430 nm に等発光点を伴い I1 から I3 バンド（ $375\sim 430$ nm）の蛍光強度の減少とエキシマー発光（ 500 nm）強度の増大が観測された。当発光点の存在と先の UV スペクトル結果とあわせて CMC 以下では 1 は完全に単分散していることが明らかとなった。すなわち、CMC 以下の濃度では基底状態では全く相互作用していない分子同士が励起状態ではエキシマーを形成していることが明らかとなった。一方、CMC 以上の濃度では全波長領域において蛍光消光が観測された。通常ピレンの濃度消光は 50 mM 以上の濃度で観測される。本系の消光は 8.5 mM 以上の濃度で観測されている。すなわち、この消光は単なる濃度効果ではなくミセル形成によりピレンユニットの局所的濃度が増大したためだと考えられる。

蛍光スペクトル結果から 1 は濃度により発光波長およびその強度が変化することが明らかとなったので、その視覚的色彩変化について検討するために UV_{365} 光を照射しながら写真を撮影した。その結果、低濃度では青く発光し、CMC 以上の濃度では緑に発光して見えることがわかった。青色発光を示す 368 nm の蛍光強度と緑色発光を示す 475 nm の蛍光強度をプロットすると、高濃度ほど緑色発光の強度が相対的に増加することがわかり、CMC 以上で緑色に見えることがわかった。また、これらの発光強度は CMC で屈曲点を有することがわかり、蛍光強度からも CMC が明らかとなることが示された（data not shown）。

これらの結果から、蛍光性界面活性剤は界面物性に連動した光特性を有していることが明らかとなり、分光法や色彩変化によって短分散-ミセル形成の状態変化を観測できる興味深い化合物であることが示された。

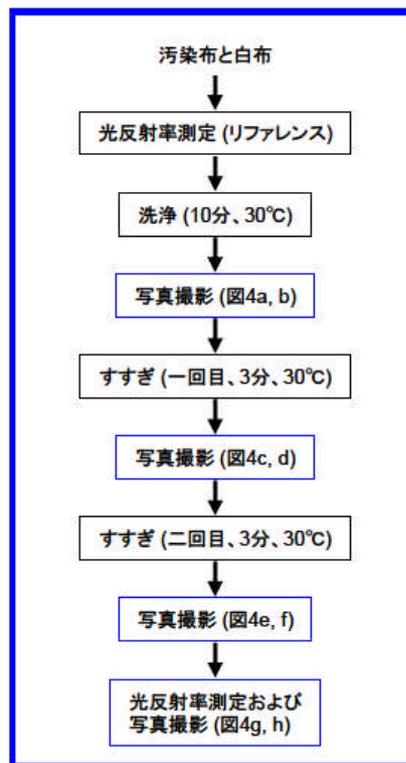


図 3 洗浄実験のフローチャート

洗浄剤の主成分は界面活性剤である。洗浄後の界面活性剤の残存分を明確にすることは重要な研究課題であるが、通常の界面活性剤は適切な検出系や評価系の構築が困難であったためほとんど行われていない。蛍光性界面活性剤 1 は非常に大きなモル吸光係数および発光強度を有しているため、洗浄後の残存分の評価に適していると考えられる。本研究では、リファレンスとして 1 と同じカルボン酸系界面活性剤であるラウリン酸ナトリウム 4 と比較しながら、汚染布に対する洗浄力、白布に対する再汚染率、および残存界面活性剤分の蛍光検出について検討を行った。

蛍光性アニオン界面活性剤 1 の 0.5% 水溶液（pH 12）と通常のアニオン界面活性剤 4 の 1% 水溶液（pH 12）を調整した。それぞれを A 液と B 液とする。汚染布および白布を 5 枚ずつ、A 液および B 液で洗浄とすすぎ洗い二回を行った。実験のフローチャートは図 3 に示し、撮影した写真は図 4 に示す。洗浄直後握手により軽く絞って UV_{365} を照射しながら写真撮影した。その結果、B 液で洗浄した布は当然全く蛍光を發せず、界面活性剤の存在は視覚化できなかった。一方、A 液で洗浄した布は蛍光が観測され、汚染布と白布の両方で界面活性剤の残存を明確にすることができた。蛍光色は緑であり、付着した界面活性剤は CMC 以上の濃度であることも示された。すすぎ洗いのあと写真撮影すると、A 液で洗浄した布のみに蛍光発光が観測され、

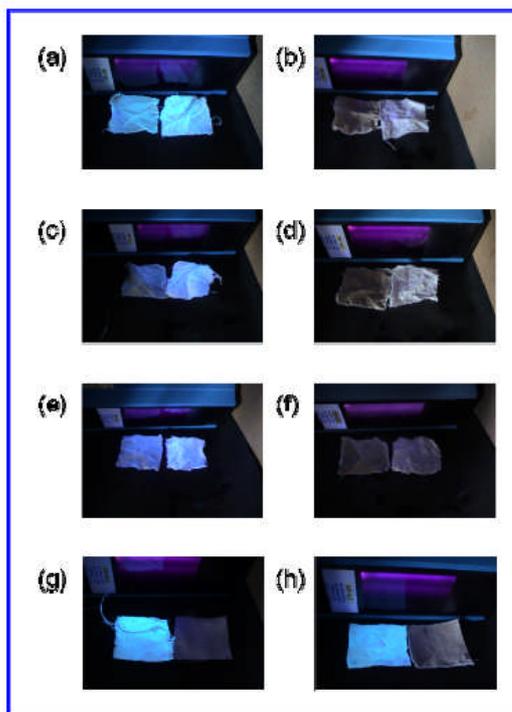


図4 洗浄実験中の汚染布および白布の写真。UV₃₆₅を照射しながら撮影した。

- (a) A液洗浄、洗浄直後の汚染布(左)と白布(右)。
 (b) B液洗浄、洗浄直後の汚染布(左)と白布(右)。
 (c) A液洗浄、すすぎ洗い一回目直後の汚染布(左)と白布(右)。
 (d) B液洗浄、すすぎ洗い一回目直後の汚染布(左)と白布(右)。
 (e) A液洗浄、すすぎ洗い二回目直後の汚染布(左)と白布(右)。
 (f) B液洗浄、すすぎ洗い二回目直後の汚染布(左)と白布(右)。
 (g) アイロン乾燥後の汚染布の比較。A液(左)とB液(右)洗浄。
 (h) アイロン乾燥後の白布の比較。A液(左)とB液(右)洗浄。

すすぎ洗いの後も界面活性剤が残存していることが視覚的に明らかとなった。この蛍光発光はアイロン乾燥後も観測された。興味深いことに、A液で洗浄した汚染布の一枚にまだ模様を観測された(図5)。これはすすぎ洗いに汚染布が丸まり、すすぎムラが生じたためだと考えられる。また、蛍光性界面活性剤で洗浄した布のすすぎに使用した水にUV₃₆₅照射すると、一回目、二回目ともに弱いながらもモノマー発光に由来する紫色の発光が観測された(図6)。すなわち、すすぎ水には極低濃度の界面活性剤が存在することが示された。

各洗浄ステップの汚染布および白布の光反射率より洗浄力および再汚染率を算出した(表2)。A液の洗浄力はB液のそれよりも5%洗浄力が優れていることが示され

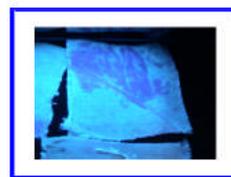


図5 洗浄乾燥後の汚染布の一枚。UV₃₆₅を照射しながら撮影した。

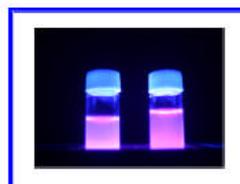


図6 すすぎ水にUV365を照射しながら撮影した写真。すすぎ一回目の水(左)と二回目の水(右)。

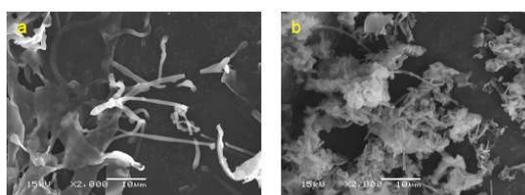


図7 (a) 5% (b) 1% ビレンプチル酸ナトリウムの凍結乾燥サンプルのSEM画像

た。再汚染率はA液の方が0.5%程度低い値を示した。再汚染率とは汚染布から遊離した汚れが白布を汚す割合である。すなわち、再汚染率が低いほど汚れの再付着が起こりにくいことを示している。そのため、洗浄力が高い洗浄剤ほど遊離した汚れが多いため再汚染率は高くなる傾向があるが、A液は洗浄力が高いにもかかわらず再汚染率が低い。すなわち、蛍光性界面活性剤1は汚れを落としやすく、再汚染を防ぐ優れた性質を有していることがわかった。

蛍光性アニオン界面活性剤の粒径に関する情報を得るために、種々の濃度の試料を調製し動的光散乱法により粒径を測定した。その結果、1 wt%の試料で80-100 nm、5 wt%の試料で700-900 nmの粒径の会合体を形成することが分かった。この試料を液体窒素により急冷したのち凍結乾燥し、パウダー状の固体を得た。このパウダーをSEMで観測したところ、1 wt%の試料は100-400 nm程度の太さのひも状会合体を、5 wt%の試料は400-800 nm程度の太さのひも状会合体を形成することがわかった。これらの結果より、溶液中では濃度により異なる太さのひも状ミセル会合体を形成していることが示唆された。

蛍光性アニオン界面活性剤1と蛍光性ノニオン界面活性剤3のヒト毛髪組織への浸透挙動を検討するために、臨界ミセル濃度を超え

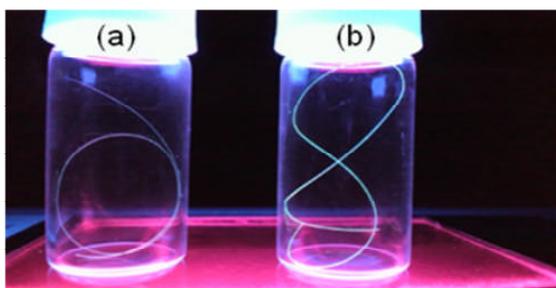


図 7 (a) 蛍光性界面活性剤 1 (b) 蛍光性界面活性剤 3 で洗浄後、すすいだヒト毛髪組織の写真 (UV365 照射)。

た試料にヒトの白髪を 1 時間浸漬したのち、水によりよく洗浄した毛髪サンプルを調製した。この毛髪サンプルに UV 365 を照射したところ、毛髪全体から青色の蛍光発光が観測され、いずれの界面活性剤も毛髪組織に浸透し、さらに洗浄後も毛髪組織に残存していることがわかった。この毛髪サンプルを樹脂により固定化し、マイクロトームで組織切片を作成した。この組織切片を蛍光顕微鏡で観測したところ、組織全体からの蛍光発光が観測された。組織選択的な浸透挙動を観測するためにはさらなる条件検討が必要だと考えられる。

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 7 件)

- ① N. Kaze, H. Sato, H. Yamamoto, Y. Watanabe, Bidirectional Conversion Between 3-Monochloro-1,2-propanediol and Glycidol in Course of the Procedure of DGF Standard Methods, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2011 ASAP DOI: 10.1007/s11746-111-1802
- ② D. Ono, Y. Takahashi, H. Sato, M. Shizuma, M. Nakamura, Emulsion Polymerization by Using Chemocleavable Emulsifiers Derived from 1-O-Alkylglycerols, *J. Oleo Sci.* 2011, 60, 145-151.
- ③ A. Nagami, T. Mizutani, Y. Maeda, H. Sato, S. Sakamoto, Y. Araki, H. Chon, S. Kanaya, Y. Inoue, T. Wada, Synthesis, Interaction and RNase H Activity Studies on Peptide Ribonucleic Acid-DNA Chimeras, *Nucleic Acid Symp. Ser.* 2010, 54, 129-130.
- ④ 佐藤博文, 西野弘泰、静間基博、下村修、野村良紀、小野大助、中村正樹、ビストリアゾールキラルホストのアミノ酸エステルに対するキラル識別能-トリアゾール間の鎖長の効果-、*科学と工業* 2010, 84, 1-6.
- ⑤ H. Sato, Y. Suzuki, Y. Takai, H. Kawasaki,

R. Arakawa, M. Shizuma, Detection of the Heterochirality of a 1:2 Metal/Ph-pybox Complex Ion by ESIMS, *Chemistry Letters* 2010, 39, 564-566.

⑥ D. Ono, H. Sato, M. Shizuma, M. Nakamura, Preparation and Properties of Novel Double-Chain Nonionic Surfactants with Acid Decomposition Function, *J. Oleo Sci.* 2010, 7, 381-386.

⑦ T. Wada, N. Sawa, H. Sato, M. Kikkawa, K. Onodera, S. Sakamoto, Y. Inoue, Active Control by External Factors of DNA Recognition Behavior of \square -Peptide Ribonucleic Acids Containing Basic Amino Acid Residues, *Chemistry Letters* 2010, 39, 112-113.

[学会発表] (計 18 件)

- ① 静間基博、佐藤大輔、佐藤博文、小野大助、下村修、野村良紀、中村正樹
キラルアンモニウムイオン類に対する二酸化シクロフラクタン誘導体のキラル識別能評価
第 58 回質量分析総合討論会、第 1 回アジア・オセアニア質量分析会議
- ② 風直樹、佐藤博文、渡辺嘉、静間基博、山本浩志、永尾寿浩
3-MCPD およびそのエステル分析法の検証
第 49 回日本油化学会年会
- ③ 佐藤博文、小野大助、静間基博、中村正樹
ピレンを有する界面活性剤の分子集合
第 49 回日本油化学会年会
- ④ 小野大助、上野龍馬、佐藤博文、静間基博、益山新樹、中村正樹
酒石酸を原料とした化学分解性アミド型非イオン界面活性剤の合成と物性
第 49 回日本油化学会年会
- ⑤ 静間基博、佐藤博文、小野大助、高垣晶子、村上洋、中村正樹
環状オリゴ糖類を含む複合型ホストの合成とその分子認識能
第 49 回日本油化学会年会
- ⑥ Daisuke Ono, Ryoma Ueno, Hirofumi Sato, Motohiro Shizuma, Araki Masuyama, Masaki Nakamura
Synthesis and Properties of Novel Nonionic Surfactants with Acid Decomposition Function Derived from Diethyl Tartrate
2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies

⑦中小路崇、佐藤博文、川崎英也、荒川隆一、
静間基博
光学活性なエチレンジアミン誘導体の合成
と質量分析
日本化学会第91春季年会

⑧佐藤博文、山野井潤、川崎英也、荒川隆一、
静間基博
ビスオキサゾリン/銅錯体を用いた ESIMS に
よる遊離アミノ酸の光学純度決定法
第58回質量分析総合討論会、第1回アジア・
オセアニア質量分析会議

⑨佐藤博文、静間基博
Chirality Detection of Metal-Ph-pybox C
omplex by ESIMS
Symposium on Molecular Chirality 2009

⑩佐藤博文、鈴木義丈、荒川隆一、小野大助
、中村正樹、静間基博
ESIMSによる薬理活性カルボン酸の光学純度
決定法
第57回質量分析総合討論会2009

⑪佐藤博文、鈴木義丈、高井嘉雄、荒川隆一
、静間基博
ESIMSによる安息香酸含有金属-(Ph-pybox)
錯体の金属スクリーニング
第57回質量分析総合討論会2009

⑫静間基博、藤野勇輝、佐藤博文、安達廣、
小野大助、下村修、野村良紀、中村正樹
ESIMSによる2つのシクロフラクタンを有す
る新規イオノファのアルキレンジアンモニ
ウムイオン認識能評価
第57回質量分析総合討論会2009

⑬佐藤博文、小野大助、静間基博、中村正樹
ピレンを有する界面活性剤の洗浄力と蛍光
イメージング
第48回日本油化学会年会

⑭小野大助、大久保英俊、高橋優太、佐藤博
文、静間基博、益山新樹、中村正樹
ジェミニ型化学分解性界面活性剤を用いた
乳化重合の検証
第48回日本油化学会年会

⑮静間基博、佐藤博文、小野大助、中村正樹
、藤野勇輝、下村修、野村良紀
クリックケミストリーを活用した環状糖類
の連結
第48回日本油化学会年会

⑯小野大助、上野龍馬、佐藤博文、静間基博

、益山新樹、中村正樹
酒石酸を原料とした新規化学分解性非イオ
ン界面活性剤の合成と物性
第90日本化学会春期年会

⑰佐藤博文、山野井潤、川崎英也、荒川隆一
、静間基博
ESIMSによる光学活性カルボン酸の光学純度
決定法
第90日本化学会春期年会

⑱静間基博、藤野勇輝、佐藤大輔、佐藤博文
、小野大助、下村修、野村良紀、中村正樹
ESIマスマスプロトメトリーによる二量化シ
クロフラクタン誘導体のアルキレンジアン
モニウムイオン識別能評価
第90日本化学会春期年会

[産業財産権]
○取得状況 (計1件)

名称：両親媒性物質、界面活性剤、および、
界面活性剤の使用方法
発明者：佐藤博文、小野大助、静間基博
権利者：地方独立行政法人大阪市立工業研究
所
種類：特許公開
番号：2010-195750
取得年月日：2010年8月27日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 博文 (Sato Hirofumi)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研
究員

研究者番号：70443546