

天然色素の光化学反応におよぼす ニッケル錯体の影響

織田博則・木下礼子・内藤理恵

Influence of Nickel Complexes on the Photochemical Reaction of Natural Color

H. ODA, R. KINOSHITA and R. NAITO

ABSTRACT

Nickel complexes of arylsulfonic acids were prepared, and the protecting effect of these compounds towards the photochemical stability of natural color was examined on cellulose. It was proposed that nickel salts of benzenesulfonic acid and its derivatives can be applied as effective stabilizers against the photofading of natural colors. The nickel complexes examined in this study may permit the use of natural products in practical dyeing.

緒 言

最近口紅を始めとして天然色素に対する関心が高まり大手繊維メーカーでも天然色素による染色商品を数多く産出している。しかし天然色素を商品に用いた場合その安全性というイメージ性とは裏腹に数多くの欠点も見られる。すなわち、鮮やかな色彩がない(特に青色系がない)、安全性のデータがない、味や香りが残り適用範囲が狭い、産地、気候の変動による品質のバラツキが大きい、原料を大量に使用することから廃棄処理が問題になる、色濃度が低く、コストが高くなる、異種類色素の配合が困難である、など多くの問題が出てくる。しかし、いざ繊維への適用を図る場合最も問題になるのは光、熱、酸に対する不安定性であり、そのうちでも光に対する不安定性は何れの色素においても共通の問題であり、その課題克服が商品化への第一歩とされ各方面で精力的に検討されている。

ところで、色素の光退色は色素の化学構造のみならず色素の染着状態、基質の性質、外的条件、共存物の性質など多くの因子によって決定される非常に複雑な系であるとされている。それは多くの光反応過程が競争的に起こるからであり、それぞれの過程が退色に寄与する程度によって決定される。色素の化学構造と日光堅牢度の関係については、以前から数多くの経験的事実が集積されており、光退色は一般に酸化反応に起因して起こり、基質が色素より酸化され易い場合には還元反応に基づいてすすみ、一部色素によっては異性化反応や二量化反応の寄与を受けるものもある。

色素の光退色における酸化反応についてはこれまで自動酸化のみが検討されてきたけれども、最近一重項酸素酸化の寄与も見い出され、重要視されるようになってきている。

自動酸化は基底状態の酸素が酸化剤となりラジカル生成により退色が開始され、ラジカル連鎖機構で進行し、ヒドロペルオキシドの生成を経由する。それ故、紫外光照射やラジカル開始

剤, 遷移金属イオンの添加で退色が促進され, 自動酸化防止剤 (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールや *N,N'*-ジフェニール-*P*-フェニレンジアミン), 紫外線吸収剤, 過酸化分解剤が退色を抑制する.

一方一重項酸素酸化は色素の励起三重項エネルギーを基底状態の酸素分子に移行することによって生成する一重項状態の酸素活性種が酸化剤となり, エン型ヒドロペルオキシド, ジオキセタンまたはエンドペルオキシド中間体を経て退色が進む. この反応の特徴は可視光照射によっても退色が進むことであり, 一重項酸素の増感剤 (ローズベンガル, メチレンブルー, クロロフィルなど) の添加で退色が加速され, 自動酸化防止剤では効果がないが, 一重項酸素脱活性化剤 (カロチン類, アミン類, フェノール類, ニッケル錯体類, スルフィド類など) は退色を抑制する^{1), 2)}. 以上の基礎概念を基に, ここでは現在問題となっている天然色素の光安定化を試みる. そのモデル色素としては藻類スピルリナ中に含まれている青色素フィコシアニンを用い, 光化学反応に及ぼす金属錯体の効果について検討した.

実験方法

1. 実験材料

青色素フィコシアニンはスピルリナから水を用い抽出し, 乾燥, 精製した.

ニッケル *P*-トルエンスルホン酸を始めとする各種ニッケル錯体の合成は文献³⁾にしたがい, 対応するスルホン酸を硫酸ニッケルを用いニッケル塩化することにより合成した. またこれら合成されたニッケル錯体は水により数回再結晶を行い精製した.

1, 4-ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン (DABCO) および2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (HP) については市販品 (特級試薬) をエタノールから数回再結晶して実験に供した.

2. フィコシアニンの光分解

フィコシアニン (0.3g) を水 5 ml に溶解したものと, その溶液に各種ニッケル錯体 (0.1mol/l) を添加した溶液を作成し実験試料溶液とした. その試料溶液をマイクロシリンジを用いて30 μ l セルロース板上にスポット (下端より 3 cm の位置), 室温, 暗所にて一昼夜乾燥した.

また HP, DABCO 添加試料については0.3mol/lのエタノール溶液をフィコシアニン色素上に10 μ l スポットした.

作成された試料に100W-高圧水銀灯光 (>300nm) を 5 cm の距離から30分及び1時間照射した. その後光照射板と未照射板をエタノール-ピリジン-水 (1:1:1) を展開溶剤として用い15cm 展開後, 室温にて乾燥, クロマトスキャナー (CS-920型) を用い $\lambda = 600\text{nm}$ 部の色素濃度を測定した.

光分解率については下式に従い求めた.

$$\text{光分解率 (\%)} = (1 - \text{光照射色素濃度} / \text{光未照射色素濃度}) \times 100.$$

結果および考察

1. 天然色素の諸物性と適応性

1856年イギリスのパーキンによって初めてモーブという合成色素が作られるまでは衣食住の日常生活のなかでの色は天然色素を用いてきた. 食用色素についても紅花, よもぎ, くちなし等, 父から息子へ, 母から娘へと長年受け継がれてきたが, 合成色素の出現により安価で鮮明,

表1 食品添加物・着色料の種類

着色料	合成着色料	タール色素	赤色 (2号・3号・102号・104号・105号・106号) 黄色 (4号・5号) 緑色 (3号) 青色 (1号・2号)
		その他	銅クロロフィル 銅クロロフィリンソーダ 鉄クロロフィリンソーダ 水溶性アナトー β -カロチン 二酸化チタン 三二酸化鉄
	天然着色料	植物色素	クチナシ・ビートルレット・ベニバナ うこん・ブドウ等の色素
		動物色素	コチニール・ラック色素等
微生物色素		紅麹色素・スピルリナ色素等	
		その他	クチナシ青色素・カラメル等

表2 天然色素の諸性質¹⁾

天然色素名	溶解性			耐光性	耐熱性	耐塩性	耐金属性	耐細菌性	染色性
	水	AL ²⁾	油						
アントシアニン	◎	○	×	○	○	○	×	○	△
コチニール色素	◎	○	×	◎	◎	◎	×	○	△
ラック色素	△	◎	×	◎	◎	◎	×	○	△
ビート色素	◎	○	×	△	×	○	○	○	△
紅麹色素	○	◎	×	△	○	○	○	○	◎
アナトー色素	△	○	○	△	○	△	○	○	◎
パプリカ色素	×	△	◎	△	○	○	○	○	×
ベニバナ黄色素	◎	○	×	○	○	○	△	○	△
クチナシ黄色素	◎	○	×	△	○	○	○	○	◎
ニンジンカロチン	×	△	◎	△	○	○	○	○	×
ウコン色素	△	◎	○	×	○	△	△	○	◎
アカネ色素	○	◎	×	◎	◎	◎	△	○	◎
コウリャン色素	◎	○	×	◎	◎	○	○	○	◎
タマネギ色素	◎	○	×	◎	◎	△	△	○	◎
クチナシ青色素	◎	○	×	○	○	○	○	○	○
スピルリナ青色素	◎	△	×	△	×	△	×	○	×
カルメラ色素	○	○	×	◎	◎	○	○	○	△

1) ◎ (良い), ○ (普通), △ (悪い), × (大変悪い)
2) アルコールに対する溶解性

さらには堅牢性に優れる合成染料が食用に限らず繊維、塗料を含めて完全に天然物に代替されてしまった。食用色素のなかで天然ものが現在どのような位置づけにあるのかを表1に示した。

天然色素の長所としては自然界に見られる発色系である。「天然物なら安全」というイメージがある。原材料の香りや味を生かす一付加価値がある。栄養的な価値がある。など挙げられるが、欠点も多くその欠点については緒言の部で述べたとうりである。そこで食用天然色素の諸性質について表2にまとめてみた。表2からわかるように、これら色素を染色物として用いる場合、水に対する溶解性については殆どの色素において問題はなく、アルコールやロート油などを添加してやることにより染色することは可能である。また耐塩性については食用に用いる場合の食塩に対する耐久性を調べたものであるため衣服への適用性を考える場合には問題にならない。以下耐金属性、耐細菌性についても同様で、衣服の場合は食用に供するわけではなく、また洗濯をすることによりこの問題は回避される。

ところが染着性と耐光性については、いかなる方法を用いても回避することが困難でありこの問題の解決が衣服への応用を考える場合不可欠で、急務な問題とされている。この問題の解決を目指し、先に木村ら⁴⁾は天然色素のうち紫根、茜、紅花を用い新しく考案した染色法(分散染色法)を用い染色性の向上と耐光性の改善を絹布上で検討している。その結果の一部を表3に示す。

表3 天然色素による染色物の諸物性¹⁾

天然色素	染色法	色濃度 ²⁾	耐光性 ³⁾ (級)	耐洗濯性 ⁴⁾ (級)
紫根	従来法 (300%owf)	0.578	1	4~5
	分散染色法 (100%owf)	0.574	1	4~5
西洋茜	従来法 (100%owf)	0.510	4	5
	分散染色法 (100%owf)	0.595	4	5
紅花	乾燥花 従来法 (200%owf)	0.200	1	3
	乾燥花 分散染色法 (200%owf)	0.346	1	2
	赤色素カーサミン 従来法 (20%owf)	0.249	1	3
	赤色素カーサミン 分散染色法 (20%owf)	0.358	1	2

1) 絹布染色

2) XYZ表色系のY値から $\log(100/Y)$ によって算出

3) サンテスター法による

4) JIS L 0844-1976, B-1法による

それによると、紫根の場合は従来の染色法として300% owfの紫根粉末を用い、浴比1:100でアルミニウム先媒染した絹布に投入、80~90℃で30分間染色している。分散法としては紫根粉末の量を100% owfとしロート油によって分散し、浴比1:100、アルミニウム先媒染した絹布を60~70℃で1時間染色している。

また、茜については従来法として西洋茜粉末100% owfを浴比1:100アルミニウム先媒染した絹布を85~90℃で30分間染色。分散法は茜粉末100% owfをロート油の0.5%水溶液に分散、浴比1:100でアルミニウム先媒染絹布に85~90℃、30分間染色。

紅花については200% owfの紅花乾燥花弁を100倍量の温水で抽出後0.5%炭酸ナトリウム水溶液(浴比1:200)で赤色素を溶出、絹布を投入して染色。

赤色素粉末の場合は20% owfを0.5%炭酸ナトリウム水溶液(浴比1:200)に溶解し絹布を

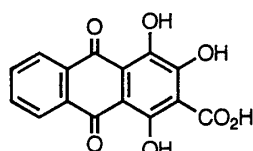
投入。分散法としては乾燥花卉については200% owfとして100倍の温水抽出後、また赤粉末色素は20% owfとしてロート油0.5%水溶液に分散させ浴比1:100で絹布を40~45℃で1時間染色している。

このように染色法を変えることにより色濃度および耐光性の向上を目指しているが、表3に見られるように、たしかに色濃度は西洋茜および紅花においてわずかに向上が認められるが、実用化に際して問題になる洗濯堅牢度と耐光性については現状維持か、かえってその低下を来している。この実験で日光堅牢度の判定基準に用いているブルースケールは8級が最も日光堅牢度が高く、1級が最も光に弱い色素であることを意味し1級上がるごとにその光に対する耐久性は光量にして2倍堅牢であることを意味する。このことから紫根や紅花はまったく衣服への適用は考えにくく実用化のめどはたっていないのが現状である。また表2において◎印が付いていた茜についても、その日光堅牢度は僅かに4級程度であり、現在我々が実際に衣服として着用している合成染料の耐光性が6級~8級であることを考えるとこの色素も実用化に供するには2級~3級の耐光性アップの改善が必要である。以上のようなことから天然色素を衣服の着色剤として取り扱う場合には耐光性の大幅な改善が必要であることが理解できる。ところが表3に見られるような、染色法を種々変えることによっては耐光性の改善は望めず、これ以外にも以前から数多くの耐光性改善を目的とした染色法の改変が試みられているがまったく耐光性の向上は見られていない。ところが最近、色素の光退色現象を光化学反応の立場から捕らえ再検討

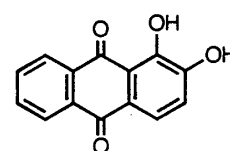
表4 染料の光退色に及ぼす一重項酸素の寄与

染料	反応機構(型)
アントラキノン系染料	エンドペルオキシド
アゾ系染料	エン
インジゴ系染料	ジオキセタン
キノフタロン系染料	エン
スチルベン系染料	ジオキセタン
トリフェニルメタン系染料	ジオキセタン

茜

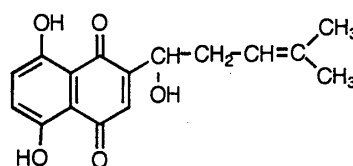


Pseudopurpurin

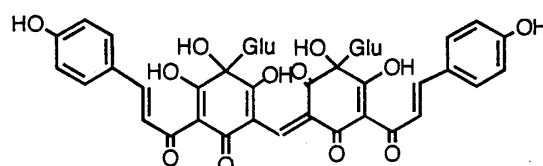


Alizalin

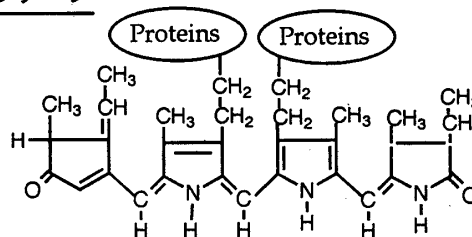
紫根

Shikonin¹³⁾

紅花

Carthamin^{14),15)}

フィコシアニン



Phycocyanin

図1 天然色素の化学構造式

された結果、染料の光退色に及ぼす一重項酸素酸化の寄与が見いだされ重要視されるようになってきた。例えば Griffiths ら^{5), 6)}は4-アリールアゾ-1-ナフトールおよび1-アリールアゾ-2-ナフトールの光退色において、そして我々も蛍光増白剤4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸⁷⁾、インジゴカルミン⁸⁾、トリフェニルメタン系色素⁹⁾ならびに最近非常に注目されている情報記録材料用色素^{10), 11)}の光退色において一重項酸素酸化の寄与を見いだしている。また光触媒性退色現象についても一重項酸素酸化の寄与が提案されている¹²⁾。これらのことから色素の光退色におよぼす一重項酸素の寄与をタイプ別にまとめるという行為は興味があることである。そこで現在知られている色素の光退色に及ぼす一重項酸素の寄与をタイプ別にまとめたものを表4に示した。また同時に紫根、茜、紅花の化学構造式についてもフィコシアニンの構造と共に図1に示した。

それによると茜の母体骨格はアントラキノン系染料に該当し、紫根はナフトキノン系染料に該当する。このことからこれら色素はいずれも一重項酸素酸化の寄与が予期され、色素と一重項酸素との反応形態はエンドペルオキシド型である。また紅花およびフィコシアニンについてはポリエン化合物であり、これら化合物も一重項酸素酸化の寄与が予期される。そのタイプとしては最近食品添加物でお馴染みの β -カロチン¹⁾の光分解機構に酷似しており、ジオキセタン型ではないかと思われる。

以上のことからこれら色素の耐光性改善には一重項酸素脱活性化剤の添加ならびに導入が有効であることが示唆される。

2. 天然色素の光分解反応におよぼす添加物の影響

前節により天然色素の光退色に及ぼす一重項酸素酸化の寄与が示唆されたが、その色素や色素着色基質の光脆化を抑制するには効果的な一重項酸素脱活性化剤の添加や色素分子内への導入が望ましい。

ところで一重項酸素の脱活性化機構には3つのタイプがある。その1つはエネルギー転送ファークエンチグであって、一重項酸素生成反応の逆反応である。この機構が効果的に働くためには、クエンチャーの三重項状態エネルギーが22Kcal 付近かそれ以下であることが望ましい。 β -カロチン類、ニッケル錯体類、色素類等がその例である。他の1つはチャージトランスファークエンチグである。これは求電子的な一重項酸素($^1\text{O}_2$)と電子供与体(D)との相互作用でチャージトランスファーコンプレックスを作り、Dと $^3\text{O}_2$ に分解するか、反応して DO_2 となる。アミン、フェノール、スルフィド、ヨウ化物、スーパーオキシドイオン等がその例である。もう1つはエネルギープーリンである。これは2分子の $^1\text{O}_2$ が作用して $^3\text{O}_2$ と化学ルミネッセンスを与える過程で、エネルギー転送ファークエンチグの特別なケースと言える。ところが、これら一重項酸素脱活性化剤をそのまま光退色抑制剤として用いるには、やや問題がある。例えば光不安定性(β -カロチン)、有色性(色素、ニッケル錯体類)、強塩基性でラジカル反応誘発性(第三アミン類)等の制約を受ける。

ところが今回ここに合成したニッケル錯体はいずれも無色性で更には一重項酸素脱活性化剤としての作用を具備している。このことから天然色素の光退色抑制剤としての効果を2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(HP)(自動酸化防止剤)ならびに1,4-ジアザピシクロ[2,2,2]オクタン(DABCO)(第三アミン系一重項酸素脱活性化剤)とともに比較検討した。また天然色素のモデルとしては自然界には黄色、赤色系の色素は数多く存在するが、青色系の色素はツユ草、西洋アサガオ、ヤグルマ菊の3種類だけであり、藻類も含めると、このフィコシアニンが追加されるが、これも併せて僅か4種類にとどまり青色系天然色素の種類の少なさがよくわ

かる。そのため、これら青色素の光安定化を試みることは非常に重要かつ不可欠な研究であるように思われる。

そこで、まずフィコシアニンを用いその光安定性に及ぼす添加物の効果を検討した。その結果を表5に示す。それによるとフィコシアニンのみの退色は100W-高圧水銀灯光 (>300nm) を30分

照射することにより37.5%の退色が見られる。それに対しニッケルp-トルエンスルホン酸塩添加の系ではその退色は5.1%に抑制される。さらにニッケルベンゼンスルホン酸塩添加の系では用いた条件下では0%と全く退色は見られない。また光照射時間を1時間に延長するとフィコシアニン自身の退色は86.6%とほとんどの色素が分解されるのに対しニッケルp-トルエンスルホン酸塩やニッケル1-ナフトレンスルホン酸塩添加の系ではおのおのその退色は20%、36.2%に抑制される。また、更に顕著な抑制効果はニッケルベンゼンスルホン酸塩添加の系に見られ、用いた条件下ではフィコシアニンの退色は0%と全く見られていない。同様な効果はニッケル2,6-ナフトレンジスルホン酸塩添加の系においても見られ、これら化合物が非常に優れた退色の抑制剤であることが示唆される。ところが、同じ一重項酸素脱活性化剤でもDABCOの添加の系では55.4%の退色が見られ、先のニッケル錯体のような顕著な抑制効果は見られない。また、自動酸化防止剤HP添加の系でも、その退色は67.9%と殆ど抑制されない。このようなことからフィコシアニンの光退色には一重項酸素酸化の寄与が示唆されたが、その抑制剤としては第三アミン類の添加はラジカル反応の誘発をともなうため有効ではなく、自動酸化防止剤の添加も殆どその効果は見られない。それに対し、ニッケル錯体の添加は有効で、特にニッケルベンゼンスルホン酸塩やニッケル2,6-ナフトレンジスルホン酸塩の添加はフィコシアニンの退色速度を完全に止めた。このことからこれら化合物は天然色素の光退色抑制剤の1つとして提案すると共に、この新規化合物の開発は長年の夢であった食用天然色素による染着衣料の実用化を可能にするかも知れない

結 論

天然色素の着色剤としての使用は口紅を始め「天然物なら安全」というイメージ性に支えられ最近急速に関心を集めている。衣服への応用も例にたがわず積極的に試みられているが、染色法の改良が主として行われているため、日光堅牢度などの改善は全く得られておらず、その実用化は夢と化している。

ここでは従来からの手法を用いず、光化学の立場から日光堅牢度を捕らえ検討した。その結果非常に優れた光安定化効果を持つ化合物の開発に成功した。この化合物の開発は染色物としての天然色素の利用を可能にするかも知れない。

表5 フィコシアニン色素の光安定性におよぼす添加物の影響

添 加 物	分 解 率 (%)	
	30分 ¹⁾	60分 ¹⁾
無	37.5	86.6
ニッケルベンゼンスルホン酸塩	0	0
ニッケルp-トルエンスルホン酸塩	5.1	20.0
ニッケル1-ナフトレンスルホン酸塩	—	36.2
ニッケル2,6-ナフトレンジスルホン酸塩	—	0
HP	—	67.9
DABCO	—	55.4

1) 100W-高圧水銀灯光 (>300nm) 照射時間

本研究を行うにあたり紅花色素について貴重な助言を頂いた本大学の高橋平八郎教授ならびに竹内若子助教授に感謝いたします。

文 献

- 1) H. H. Wassermann and R. W. Murry: Singlet Oxygen, Academic Press (1979) .
- 2) A. Zweig and W. A. Henderson: J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed., **13**, 717 ~720 (1975) .
- 3) H. Oda and T. Kitao: J. Soc. Dyers Colourists, **101**, 177~179 (1985) .
- 4) 木村光雄, 清水慶昭: 日本家政学会誌, **45**, 245~248 (1994) .
- 5) J. Griffiths and C. Hawkins: J. Chem. Soc., Chem. Comm., **1972**, 463.
- 6) J. Griffiths and C. Hawkins: J. Chem. Soc., Perkin II , **1977**, 747~749.
- 7) H. Oda, N. Kuramoto and T. Kitao: J. Soc. Dyers Colourists, **97**, 462~464 (1981) .
- 8) H. Oda and T. Kitao: J. Soc. Dyers Colourists, **102**, 305~307 (1986) .
- 9) H. Oda: J. Chem. Tech. Biotechnol., **41**, 287~295 (1988) .
- 10) H. Oda and T. Kiato: J. Soc. Dyers Colourists: **105**, 257~261 (1989) .
- 11) H. Oda and T. Kitao: Dyes and Pigments **12**, 97~105 (1990) .
- 12) 織田博則: 日本家政学会誌, **40**, 697~701 (1989) .
- 13) H. Brockmann and H. Roth: Naturwiss., **23**, 246~247 (1935) .
- 14) H. Obara and J. Onodera: Chem. Lett., **1979**, 201~204.
- 15) Y. Takahashi, et al.: Tetrahedron Lett., **23**, 5163~5166 (1982) .