

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00724

研究課題名(和文)有機/無機複合化による無害な天然色素ベースの高耐久性マルチカラー色材の創製

研究課題名(英文) Development of nontoxic and highly stable multi-color pigments based on the complexation of natural dye with inorganic hosts

研究代表者

河野 芳海 (Kohno, Yoshiumi)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：50334959

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：天然色素を種々の無機ホストと複合化し、安定性を向上させることが可能であることを確認した。疎水性の天然色素であるカロテンに対し、層状構造を持つ粘土を無機ホストに用いた。層間空間を界面活性剤で予めイオン交換した有機修飾粘土を用いると、色素分子と無機ホストとの間に強い疎水性相互作用が働き、容易な操作で多量の色素が複合化され、得られる複合体の着色度の向上が実現できた。シリカ骨格内に3価の金属を含んだメソポーラスシリカを無機ホストに用いた場合、骨格内金属イオンが固体酸点として働き、カロテン分子と相互作用して青色化した。可視光に対するカロテンの安定性は青色化した状態でも劣ることはなかった。

研究成果の概要(英文)：It was confirmed that natural dye was stabilized by the complexation with various inorganic host materials. Clays with a layered structure was employed as a host material of hydrophobic natural dye, beta-carotene (BC). The interlayer cation of the clay was exchanged by surfactant molecules. The BC molecules was readily introduced into the interlayer of the clay by a strong interaction between the organo-modified clay and the dye molecules, and a deeply colored material was obtained by a rather simple and easy preparing method. The mesoporous silica containing trivalent cations in its framework was also used as a host material of BC. The cations in the framework worked as an acidic site, and the interaction between the acidic site and the BC molecules brought about the significant color change of BC from yellow to blue. The blue-colored BC was as stable as the original yellowish one under visible light irradiation.

研究分野：光機能化学

キーワード：天然色素 耐久性 有機無機複合材料 色材

1. 研究開始当初の背景

現在、われわれの身の回りで用いられる着色料は主に合成染料であるが、これらの化合物には人体や環境に有害なものが多い。一方、天然色素は安全性という点では有利であるが、安定性に欠け、一般的に退色を起こしやすい。また、色素の種類が限られるため任意の色を調色し難い。さらに合成色素に比べて色が薄く、鮮やかな色彩を表現するのが難しい。天然色素を色材として広く使用できるようにするためには、これら諸問題の解決が不可欠である。

我々のグループの過去の研究で、天然色素を分子レベルで種々の無機化合物と複合化することにより、色素の安定性が大きく向上することが見出されていた。無機ホストとしては粘土や多孔質シリカ系材料など、人体や環境に有害でない物質を使用可能であった。層状構造や多孔質構造を持つ無機材料への有機分子の吸着量は、構造を持たないものへの吸着に比べて圧倒的に優れる場合が多いため、色材としての発色度の向上が可能である。このため、適切な無機材料との複合化により、環境に優しく安定な色を保つ色材として、天然色素の用途拡大が期待できる。さらに、一部の無機材料と天然色素の組合せで、色素本来の色と異なる発色を示す場合があることを発見した。無機材料の性質を制御することで天然色素の発色を変化させることが可能であれば、種類の限られた天然色素による演色性の向上が見込めると考えられた。

2. 研究の目的

本研究は、種々の天然色素を適切な無機材料と複合化することにより、色素分子の安定化を実現しつつ、色素を堅固に固定化することで発色度を向上させ、さらに無機材料の選定により同一の色素を用いながら発色のバリエーションを増すことを目的とする。これにより、天然色素の不安定さと発色の薄さ、色のバリエーションの欠乏という問題の解決を目指した。

3. 研究の方法

本研究で用いる天然色素としては、植物等に広く含まれる親油性の強いβカロテン(BC)を主に採用した。無機ホストとしては、層状構造を有するカチオン交換性粘土モンモリロナイト(クニミネ工業クニピア F, 以降 KF)と、直径 3 nm 程度の細孔体で高表面積を有する HMS 型のメソポーラスシリカを主に使用した。

天然に産出する KF の層間は親水性空間であり、疎水性の強い BC 分子はそのままでは複合化が困難である。このため、予め KF 層間をカチオン性界面活性剤(長鎖アルキルトリメチルアンモニウム塩)でイオン交換して有機修飾し、層間を親水化してから BC の複合化を試みた。有機修飾粘土と疎水性の BC との間には強い疎水相互作用が働くため、これ

を利用して BC 粉末と有機修飾 MN を粉体のまま物理混合して複合化し、迅速な調製方法で色素複合化量を大幅に増加させることを試みた。物理混合での複合化の効率を高めるために、KF と BC の粉体にわずかな量の有機溶媒(ヘキサン)を加えて効果を調べた。また、BC の複合化に対する疎水相互作用の強弱の影響を調べる目的で、種々のアルキル鎖長の異なる界面活性剤で層間を有機修飾した KF を使用した。

一方、HMS はドデシルアミンを構造規定剤とし、シリカ源にオルトケイ酸テトラエチルを用いて常法により調製した。一部の HMS には調製時に微量のアルミニウムイオンを加えて固体酸性を付与し、BC の吸着を促進する他、BC を複合化した際の発色への影響を調べた。固体酸性の比較材料として、シリカアルミナ(SAH-1, SAL-2)、モルデナイト(HM-20)と Y 型ゼオライト(HY5.5)を使用した。発色制御を行った BC/HMS 複合化試料に対し、可視光照射および加熱による退色の程度を調査して安定性を評価した。

4. 研究成果

(1) 有機修飾粘土との複合体

種々のアルキル鎖長の界面活性剤で有機修飾した KF ($x\text{C}_n\text{KF}_x$ および n はアルキル鎖の本数と長さを示す)の XRD パターンを図 1 に示す。層間距離を示す回折ピークは、有機修飾を行わない KF に比べてすべての試料で低角度側にシフトしており、アルキル鎖の本数やアルキル鎖長が大きいほどシフトも大きかったことから、界面活性剤がカチオン交換により層間に挿入されて層間距離が拡大したと判断した。また TG-DTA 分析より、層間のカチオン交換率は CEC に対して 60% から 100% の範囲であり、アルキル鎖の本数やアルキル鎖長が大きいほど交換率が高かった。

これらの有機修飾 KF に対して 0.1 wt% の BC を物理混合で複合化した。複合化の際に、

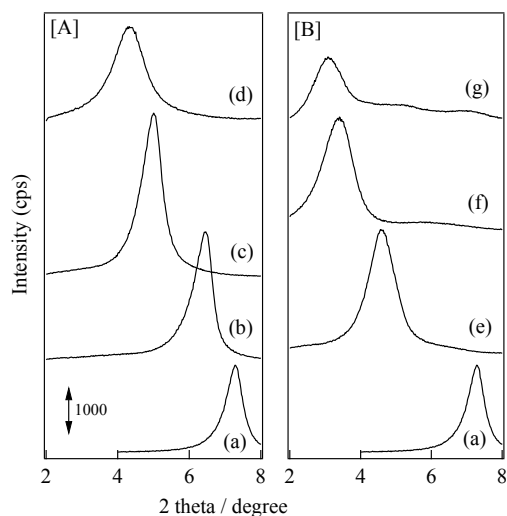


図 1 [A] C_nKF , [B] $2\text{C}_n\text{KF}$ ($n=8, 12, 16$) の XRD パターン。(a) KF, (b) C_8KF , (c) C_{12}KF , (d) C_{16}KF , (e) $2\text{C}_8\text{KF}$, (f) $2\text{C}_{12}\text{KF}$, (g) $2\text{C}_{16}\text{KF}$ とした。

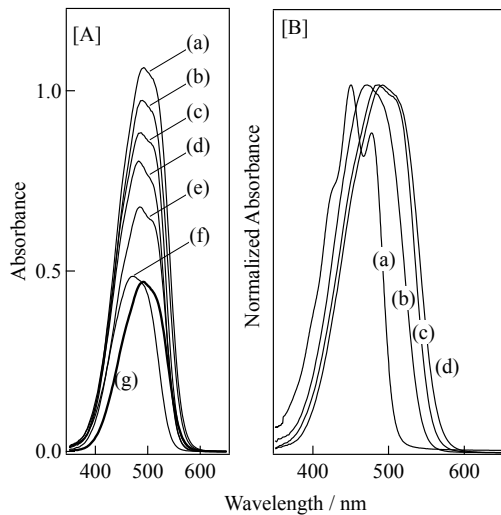


図2 [A] BC/有機修飾KF試料の拡散反射UV-Visスペクトル。細線はそれぞれ(a) BC/2C16KF, (b) BC/2C12KF, (c) BC/C16KF, (d) BC/C12KF, (e) BC/2C8KF and (f) BC/C8KFを示し、太線(g)はBC複合化時にヘキサンを加えずに調製したBC/2C16KF-dryのスペクトルを示す。[B] 極大吸収波長で規格化したスペクトル。それぞれ(a) BCヘキサン溶液, (b) BC/C8KF, (c) BC/C16KF, (d) BC/2C16KF。

BCをよく溶かす溶媒としてヘキサンを微量加えた際に得られた試料の拡散反射UV-Visスペクトルを図2に示す。図2[A]より、KF層間の有機修飾に用いた界面活性剤のアルキル鎖の本数が多く、アルキル鎖長の長いほど、BCの吸光度が大きくなっていることが分かる。BCの添加量はいずれの試料においても0.1 wt%で同一であるため、この吸光度の変化は有機修飾KF層間におけるBC分子の分散度が異なることを示すと考えられる。すなわち、界面活性剤のアルキル鎖の本数が多く、アルキル鎖長の長いほど、KF層間でBCが高分散していることが示唆される。

いっぽう、図2[A]の(g)は、BCとの複合化の際に微量のヘキサンを加えなかった試料のスペクトルを示す。これを図2[A](a)と比較すると分かる通り、微量溶媒の添加により、同一量の色素を複合化したにもかかわらず吸光度が2倍以上に向上した。複合化の際の混合時間等の条件は同一なので、微量加えた有機溶媒がBC粉末からBC分子を遊離させて有機修飾KF粉末との混合を促し、BC分子の層間への複合化を促進したと考えた。

また、各スペクトルを極大吸収波長で規格化したものを図2[B]に示す。図2[B](a)に示すBCのヘキサン溶液に比べて、全ての複合試料で極大吸収波長が30 nmから40 nm程度、長波長側にシフトした。このシフトの要因は不明であるが、界面活性剤とヘキサンの誘電率の違いが理由の一つと考えている。

これらの複合体に可視光を照射した際のBCの吸光度の劣化を図3に示す。層間の疎水性の度合いが最も高く、有機修飾KF層間へのBCの複合化が促進されたBC/2C16KFにおいて、可視光照射下でのBCの分解が最も抑制され、逆にBCの層間への分散が悪かった

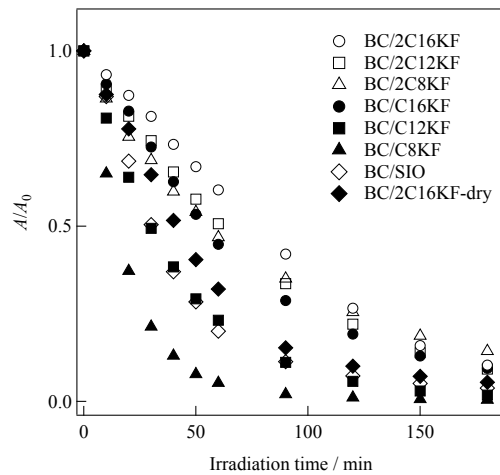


図3 空气中、可視光180分照射時の各複合体の吸光度変化。縦軸は初期吸光度を1とした際の各照射時間での残存吸光度の比率を示す。

BC/C8KFでは可視光照射下で顕著な劣化が見られた。また、窒素雰囲気下で光照射した際にはBCの劣化が抑制された。このことより、BC分子が層間に取り込まれることにより、外界の酸素によるBCの酸化劣化が抑制され、耐久性が向上すると結論した。

以上の通り、有機修飾粘土を無機ホストに用い、微量の有機溶媒を加えてBC粉末と物理混合すると、強い疎水性相互作用と相俟ってBC分子が粘土層間に高分散して複合化するため、高い発色度と安定性を両立する色素複合体が簡便に得られることが判明した。

(2) メソポーラスシリカとの複合体

一方、メソポーラスシリカHMSとBCとの複合体のUV-Vis吸収スペクトルを図4に示す。Al³⁺を含まないHMSとの複合体であるBC/HMSでは、極大吸収はBCのヘキサン溶液と同じ波長領域に現れたが、骨格にAl³⁺を含むBC/AlHMSでは極大吸収が大きく長波長側にシフトし、複合体は青～緑色を呈した。シリカ骨格中のAl³⁺イオンは固体酸点として働くため、BC分子の有する共役π電子系が塩基として酸点と相互作用し色変化を惹起したと考えた。

そこで種々の固体酸と複合化させた際の

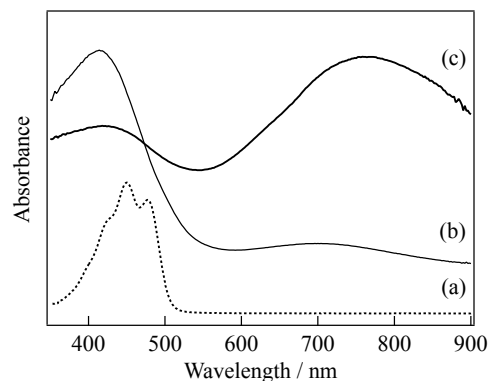


図4 (a) BCヘキサン溶液の透過UV-Visスペクトル、および(b) BC/HMS, (c) BC/AlHMSの拡散反射UV-Visスペクトル。

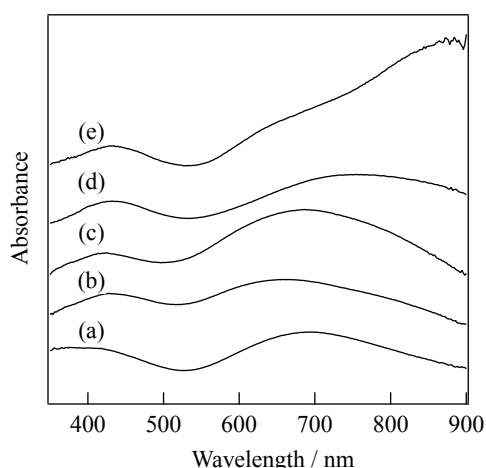


図5 種々の固体酸と複合化したBCの拡散反射UV-Visスペクトル。(a) BC/AIHMS, (b) BC/SAH-1, (c) BC/SAL-2, (d) BC/HM20, (e) BC/HY5.5。吸収強度は極大吸収波長で規格化。

BCの吸収波長のシフトを調査した。図5に、酸強度や酸量の異なる各無機ホストとBCの複合体のスペクトルを示す。極大吸収波長は酸強度が大きいほど長波長側にシフトする傾向が見られた。つまり、無機ホストの酸強度によって複合体の色の制御が可能であることを示唆している。しかし、無機ホスト中の酸点の数と吸収波長には相関性は認められなかった。一方で、AIHMSのAl³⁺含有量を増すとBCの吸着量が増え、長波長シフトした吸収が増加した。このことから、酸量は青色化するBC分子の数に影響を与え得ると言える。以上より、BCの青色化の原因が無機ホスト中の酸点にあることを確認した。

AI/HMS複合体の安定性を、可視光照射および80℃加熱条件下で6時間保持した際の吸光度保持率から評価した。表1に6時間経過後のBC/HMSとBC/AIHMSの吸光度保持率を記す。

表1 BC/HMS及びBC/AIHMS複合体の安定性

	光安定性 ^{a)}	熱安定性 ^{b)}
BC/HMS ^{c)}	10%	26%
BC/AIHMS ^{d)}	23%	29%

^{a)} 100Wハロゲンランプからの可視光を6時間照射

^{b)} 暗所, 80℃加熱下で6時間保持

^{c)} CRに由来する420nm付近の極大吸収波長の保持率

^{d)} 青色を示す700nm付近の極大吸収波長の保持率

光安定性、熱安定性のいずれもCR/AIHMSの方がやや安定であり、少なくともBCの青色化によってBC複合体の耐久性が極端に低下することがないことが確認された。

さらに、酸素を含まない窒素雰囲気下で光及び熱安定性を調べたところ、いずれも大気下に比べて安定性が向上した。この結果より、空気中の酸素によるBCの酸化分解が退色の原因のひとつであることが分かった。しかし、窒素雰囲気でも吸光度の低下がみられたことは、退色の原因が酸素による分解だけではないことを示唆しており、今後、さらに安定性向

上を目指す際の材料設計の指針を得ることができた。

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14件)

① Taiga Taguchi, Yoshiumi Kohno, Masashi Shibata, Yasumasa Tomita, Choji Fukuhara, and Yasuhisa Maeda, "An easy and effective method for the intercalation of hydrophobic natural dye into organo-montmorillonite for improved photostability", *J. Phys. Chem. Solids*, 2018, **116**, 168-173. DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.01.027 (査読有)

② Yoshiumi Kohno, Nana Ooka, Masashi Shibata, Choji Fukuhara, Yasumasa Tomita, and Yasuhisa Maeda, "A simple method to make composites of hydrophobic plant-derived dye with organo-modified hydrotalcite", *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 2016, **89**, 414-419. DOI: 10.4011/shikizai.89.414 (査読有)

③ Yuki Yagishita, Mai Mihara, Yoshiumi Kohno, and Masashi Shibata, "Photochromic Properties of 3-Deoxyanthocyanidin Pigments in Nontoxic Solvents", *J. Food Sci.*, 2016, **81**, E2950-E2955. DOI: 10.1111/1750-3841.13548 (査読有)

④ Yoshiumi Kohno, Yasushi Kato, Masashi Shibata, Choji Fukuhara, Yasuhisa Maeda, Yasumasa Tomita, and Kenkichi Kobayashi, "Fixation and stability enhancement of beta-carotene by organo-modified mesoporous silica", *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, **220**, 1-6. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.08.019 (査読有)

⑤ Yi-Hung Lin, Hodaka Murakami, Yoshiumi Kohno, and Masashi Shibata, "Preparation of Composite Comprising Anthocyanidin Dye and HMS-Type Mesoporous Silica and its Color Properties", *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 2015, **88**, 371-377. DOI: 10.4011/shikizai.88.371 (査読有)

⑥ Yoshiumi Kohno, Yasushi Kato, Masashi Shibata, Choji Fukuhara, Yasuhisa Maeda, Yasumasa Tomita, and Kenkichi Kobayashi, "Enhanced stability of natural anthocyanin incorporated in Fe-containing mesoporous silica", *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, **203**, 232-237. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.10.042 (査読有)

(ほか8件)

[学会発表] (計67件)

① 藤本悠椰, 河野芳海, 柴田雅史, 前田康久, 安定化剤の添加によるβ-カロテン/無機ホスト複合体の安定性の向上, 第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2017).

② 田口大雅, 河野芳海, 柴田雅史, 前田康久, カロテノイド系天然色素と有機修飾粘土との最適な複合方法の調査, 第48回中部化学関係

学協会支部連合秋季大会 (2017).

③ 田口大雅, 河野芳海, 柴田雅史, 前田康久, 有機修飾粘土との複合化によるカロテノイド系色素の安定性改善, 色材協会創立 90 周年記念会議 (2017).

④ 河野芳海, 浅羽龍真, 廣澤展行, 塩田淑仁, 柴田雅史, 前田康久, 無機ホストと複合化した β カロテンの特異的な色変化, 2017 年光化学討論会 (2017).

⑤ 天野侑志, 河野芳海, 柴田雅史, 前田康久, 天然スピルリナ青色素と各種無機ホストとの複合化, 日本化学会第 97 春季年会 (2017).

⑥ 竹中祐梨菜, 河野芳海, 柴田雅史, 前田康久, 金属イオン添加メソポーラスシリカへのアニオン性天然色素の吸着, 日本化学会第 97 春季年会 (2017).

⑦ 田口大雅, 河野芳海, 柴田雅史, 前田康久, 有機修飾粘土との複合化による β -カロテンの安定性改善, 日本化学会第 97 春季年会 (2017).

⑧ 田口大雅, 河野芳海, 柴田雅史, 前田康久, 有機修飾粘土との複合化による疎水性天然色素の安定性向上, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2016).

⑨ 浅羽龍真, 河野芳海, 柴田雅史, 前田康久, 無機ホストとの複合化による β カロテンの発色制御と安定性向上, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2016).

⑩ 田口大雅, 河野芳海, 柴田雅史, 前田康久, 有機修飾粘土を用いた疎水性天然色素の安定化, 2016 年色材研究発表会 (2016).

⑪ 浅羽龍真, 河野芳海, 柴田雅史, 前田康久, 無機ホストとの複合化による β カロテンの発色制御, 2016 年色材研究発表会 (2016).

⑫ 田口大雅, 古賀美樹子, 柴田雅史, 河野芳海, 前田康久, 有機修飾粘土との複合化による疎水性天然色素の安定性改善, 日本化学会第 96 春季年会 (2016).

⑬ Yoshiumi Kohno, Yasuhisa Maeda, Enhanced stability of natural dye incorporated in mesoporous silicate, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2015).

⑭ 浅羽龍真, 樋口駿, 河野芳海, 柴田雅史, 前田康久, 金属含有メソポーラスシリカとの複合化による β カロテンの特異的な色変化とその安定性評価, 2015 年色材研究発表会 (2015).

(ほか 53 件)

[その他]

ホームページ等

<http://cheme.eng.shizuoka.ac.jp/~kohno/maeda/theme/theme.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

河野 芳海 (KOHNO, Yoshiumi)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号 : 50334959

(2)研究分担者

福原 長寿 (FUKUHARA, Choji)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号 : 30199260

(3)連携研究者

前田 康久 (MAEDA, Yasuhisa)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号 : 00159138

富田 靖正 (TOMITA, Yasumasa)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号 : 50303532