

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 18 日現在

機関番号：32692

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410213

研究課題名(和文) アントシアニンとメソ細孔体の複合化による天然色素系フォトクロミック材料の開発

研究課題名(英文) Development of natural pigment-based photochromic material by a composite of anthocyanin and mesoporous material

研究代表者

柴田 雅史 (SHIBATA, Masashi)

東京工科大学・応用生物学部・教授

研究者番号：00513657

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：食品・玩具・化粧品などの高い安全性が求められる分野で使用が可能な有機フォトクロミック材料を目指して、植物からの抽出色素と毒性のない化粧品・食品用成分とを組み合わせた複合材料の研究をおこなった。

アントシアニン系色素である3-デオキシアントシアニジン類を、HPLCを用いて食用コウリャンから分離精製し、これをブチレングリコールとクエン酸水溶液の混合溶媒に溶解させると、紫外線照射での赤色着色、遮光条件での消色を繰り返すフォトクロミック溶液を得ることができた。さらにこの色素水溶液を多孔質シリカの細孔内に吸収させることで複合化すると、高湿度条件下においてフォトクロミック挙動を示す粉体を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Aiming to develop non-toxic and safe photochromic pigments for food, toys and cosmetics, we have studied composites of plant extract pigments and nontoxic cosmetic/ food ingredients. 3-deoxy-anthocyanidins which are classified to anthocyanin pigments are isolated and purified from edible sorghum by using HPLC and were dissolved in a mixed solvent of butylene glycol and aqueous citric acid. This solution exhibited photochromic properties; it became vivid red by UV-A irradiation and discolored under light-shielding condition.

When the dye solution was absorbed into the pores of porous silica particle, the obtained powder exhibiting a photochromic behavior under high humidity conditions.

研究分野：コロイド界面化学

キーワード：フォトクロミック材料 アントシアニン 3-デオキシアントシアニジン ルテオリニジン 光着消色  
多孔質シリカ メソポーラスシリカ

### 1. 研究開始当初の背景

光の照射に由来して色調が可逆的に変化する有機フォトクロミック色素は、リライタブルペーパー・紫外線検知材・意匠性顔料などへの応用が可能である。これらの色素として、アゾベンゼン・フルギド・スピロピラン・ジアリールエテンなどの合成色素が検討されているが、食品・化粧品・医薬品などに用いられている色素とは分子構造が大きく異なり、生体への安全性や環境負荷の観点から使用可能な分野に限られる。例えば、これら合成色素は薬機法によって化粧品・医薬部外品・医薬品への配合は禁止されている。

生体に対して安全・安心で環境負荷の点でも懸念の少ない色素として植物色素であるアントシアニン色素類があり、この色素類は合成のフォトクロミック色素とは異なって食品や化粧品など多様な分野での使用が可能である。このアントシアニン色素類の中で、ルテオリニジンのみが明瞭なフォトクロミック特性を示すことが報告されている。ルテオリニジンのメタノール水溶液は、紫外線 A 波を照射すると無色の t-カルコン型から赤色のフラビリウムカチオン型へと変換する光着色反応を示し、遮光条件に置くと再度 t-カルコン型へと戻る (図 1)。しかしながら、フォトクロミック特性の発現には毒性のあるメタノールに溶解させて使用することが必要であり、粉末状態や粉末を樹脂や油脂中に分散させた状態 (ドライ条件) ではフォトクロミック特性は発現しない。このため産業上の実用性は低いものであった。

そこで、身体や環境に安全な原料のみを用いてルテオリニジンのフォトクロミック特性を発現させること、また溶液の状態ではなく色材として多様な使用が可能になるドライ条件での使用を可能とすることが望まれていた。

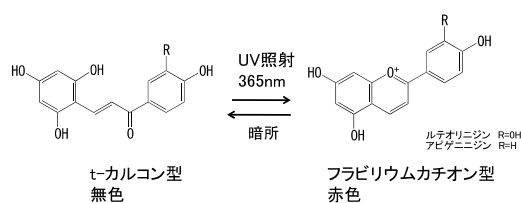


図1 3-デオキシアントシアニジンのフォトクロミズム

### 2. 研究の目的

本研究では、第一段階として天然色素であるルテオリニジンのフォトクロミック特性を、毒性がなく安全性の高い原料のみを用いた溶液系で発現させることと、さらにルテオリニジン以外の天然系フォトクロミック分子を見つけることを目指した。

そして第二段階として、無機担体と色素の複合化をおこなうことで、産業上有益なドライ条件でも使用できる天然色素系フォトクロミック粉体を得ることを目標とした。フォトクロミック溶液を作成する検討は、化

粧品・食品・医薬品の分野での使用が認められる有機溶剤や添加剤のみを用いておこなうこととした。これにより、飲料や化粧水など高い安全性が望まれる分野でのフォトクロミック色材の使用が可能になる。

色素と無機担体による複合化の検討においては、無機担体として粘土鉱物などの層状化合物やシリカゲルなど汎用の無機粉体を始めとして、さらに従来の無機担体よりも緻密な色素周辺的环境制御と色素分子の会合状態制御が可能であるメソポーラスシリカを用いて検討をおこなうこととした。これらの無機担体も、食品・化粧品・医薬品などでの使用が認められているもののみとした。

無機担体との複合化によって天然色素のフォトクロミック特性を粉体状態でも発現できるようになれば、インクジェット用の顔料インクや日用品用の塗料、プラスチック製品・化粧品などの練り込み用顔料として幅広く活用できるようになる。

### 3. 研究の方法

#### (1) 安全性の高い溶液系でのフォトクロミック特性の発現

ルテオリニジンの溶解には有機溶剤が必要で、現状ではメタノールが用いられている。そこで化粧品および食品で使用可能な有機溶剤および添加剤のみを用いて、ルテオリニジン色素の溶解およびフォトクロミック特性の発現にはどのような条件が必要なのかを調べた。またこの結果をもとに、無機担体と複合化した際に色素分子がどのような環境であれば好ましいのかを検討した。

フォトクロミック特性は、紫外線 A 波の照射による着色 (赤色) および遮光条件での静置による消色により評価した。また紫外線照射と遮光の繰り返し性能も調べた。

#### (2) ルテオリニジン以外のアントシアニン色素類のフォトクロミック特性の確認

ルテオリニジンはアントシアニン類の中でも C 環 3 位に酸素原子がついていないという特殊な構造を有している。植物中にはルテオリニジン以外にも類似の構造を持つ色素 (3-デオキシアントシアニン類) が数種類存在することから、これらの色素のフォトクロミック特性を確認した。

またルテオリニジン色素を含有するイネ科穀物のコウリャンからルテオリニジンをはじめとしたフォトクロミック色素成分を HPLC により単離することを検討した。

#### (3) 有機無機複合色材の開発

色素分子と同程度メソサイズの細孔を有する無機担体と色素を複合化することで、溶液ではないドライ条件でも使用できるフォトクロミック粉体 (顔料) の開発を検討した。

無機担体として非晶質シリカとメソポーラスシリカを用いて、細孔径のサイズと均一さ、Al、Fe などヘテロ元素をシリカ骨格と同

型置換させる効果や有機分子を細孔内に導入することによる親疎水性バランスの調整などの効果を調べた。

複合化の方法としては、無機担体を色素溶液に分散させることで、色素を担体の細孔内へと自発的に吸着させることを基本としたが、色素溶液の状態が無機担体に吸収させて細孔内に保持する方法も検討した。

#### 4. 研究成果

##### (1)安全性の高い溶液系でのフォトクロミック特性の発現

ルテオリニジンは水には溶解せず、アルコールやポリオールなど誘電率が4~43の範囲の有機溶剤に溶解した。しかしながら有機溶媒のみを用いた色素溶液では遮光条件での消色がおこらなかった。

消色には誘電率が20~34の有機溶剤と水を混合して用いることが必要で、また紫外光照射による再着色には水が弱酸性条件であることが必要であった。

この誘電率範囲の溶剤には既に報告がされているメタノールも含まれるが、毒性がなく食品や化粧品への使用が可能であり、さらには揮発しにくい点で、1,3-ブチレングリコール(BG)が最も優良な溶剤であることがわかった。そしてクエン酸で弱酸性に調整した純水とBGを混合して用いることで、紫外線A波(ブラックライト)照射15分での赤色着色と遮光条件1日での消色を可逆的に繰り返す色素溶液を得ることができた。

##### (2)ルテオリニジン以外のアントシアニン色素類のフォトクロミック特性の確認

ルテオリニジンと同様に3-デオキシアントシアニン類に含まれるアピゲニニン、トリセチニン、メチルアピゲニジンなども、ルテオリニジンと同様の溶液条件で明瞭なフォトクロミック特性を示した。いずれも赤色の発色であったが、青味や黄味など色相に差があった。植物に含まれるが他のアントシアニン類やアントシアニンから糖を除去したアントシアニン類はフォトクロミック性を示さないことから、フォトクロミック特性はC環3位の位置に酸素原子を持たない化学構造であることが必要条件であることが確認された。

ルテオリニジンを含むことが知られているコウリヤン抽出液も、紫外線A波の照射による着色および遮光条件での消色傾向が見られた。ただし、その消色の挙動は微弱であった。そこでHPLCを用いて、3-デオキシアントシアニン類を他のアントシアニン系色素から分離精製したところ、今まで検討をおこなってきたルテオリニジン(試薬)と同様に明瞭なフォトクロミック特性を示した。

##### (3)有機無機複合色材の開発

色素の自発吸着による複合化

HPLCでコウリヤンから分取したフォトクロミック色素成分の溶液と多孔質シリカやメソポーラスシリカなどのシリカ系担体を混合し静置すると、色鮮やかな複合体(粉体)を得ることができた。得られた複合体は、微弱ながらフォトクロミック特性を示したものの、着色状態から消色への移行がおこりにくかった。これは、適切な誘電率範囲以外の有機溶剤を用いた場合や水を添加していない場合の溶液系の挙動と類似していることから、色素の細孔内での分散性や吸着状態などを変化させるために、AlやFeのシリカ骨格への導入や細孔内の有機処理、飽和湿度での遮光保存などを試みた。しかしながら色素の吸着量には変化がみられたものの、消色をおこしやすくする条件はみつからなかった。

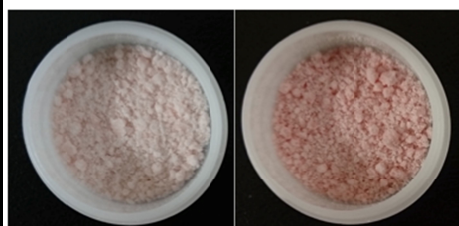
色素溶液を無機担体に吸収させることによる複合化

色素分子を直接担体に吸着させることは、色素の分子運動を抑制し消色反応をおこしにくくしてしまうと推察されたことから、無機担体との複合化方法の方針を変更し、有機溶媒に溶解した状態で、無機担体の細孔内に保持させる方法の検討をおこなった。

BGとクエン酸水溶液の混合溶媒の色素溶液を、担体である球状多孔質シリカへと滴下していったところ、色素溶液量が無機担体の細孔容積よりも少なければ、外見や感触としては粉体状にすることが可能であった。

本手法で得られた複合粉体は、細孔から水が蒸発することが課題となる。消色反応には水分子が必要であるため細孔内が乾燥すると消色が起こらなくなるためである。

湿度40%以上の条件で実験をおこなった場合、遮光による消色、紫外線A波の照射による再着色を繰り返すことが可能であった(図2)。湿度40%以上の条件では、大気中から多孔質シリカの細孔内に水分子が吸着していくために、細孔内の水分量は経時で増加していくことが観測された。



遮光での消色 UV-A照射での着色

図2 3-デオキシアントシアニン色素と多孔質シリカの複合体

一方、湿度が40%を下回ると、細孔内から水が減少していき、徐々に着色が起こりにくくなっていった。今後は低湿度でも細孔内に水分子が保持されやすくなるような設計が必要であると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Enhanced stability of natural anthocyanin incorporated in Fe-containing mesoporous silica

Yoshiumi Kohno, Yasushi Kato, Masashi Shibata, Choji Fukuhara, Yasuhisa Maeda, Yasumasa Tomita, Kenkichi Kobayashi  
Microporous and Mesoporous Materials, 203, 232-237 (2015). 査読有

Preparation of composite comprising anthocyanidin dye and HMS-type mesoporous silica and its color properties

Yi-Hung Lin, Hodaka Murakami, Yoshiumi Kohno, Masashi Shibata  
J. Jpn. Soc. Color Mat., 88, 371-377(2015). 査読有

Anthocyanidin dye and Al/Fe-containing mesoporous silica composites and their color properties

Yi-Hung Lin, Aya Saotome, Yoshiumi Kohno, Masashi Shibata  
J. Jpn. Soc. Color Mat., 86, 397-402 (2013). 査読有

〔学会発表〕(計 5 件)

三原麻衣、柴田雅史

植物色素を用いた安全性の高いフォトクロミック材料の開発

第7回大学コンソーシアム八王子学生発表会  
2015年12月05日  
学園都市センター(東京都八王子市)

八木下優貴、三原麻衣、小笹葉月、河野芳海、柴田雅史

各種溶媒を用いたアントシアニン系ルテオリニジン色素溶液のフォトクロミック特性

2015年度色材研究発表会

2015年10月21日

千葉工業大学(千葉県習志野市)

三原麻衣、八木下優貴、河野芳海、柴田雅史

コウリヤンから分離精製したアントシアニン色素のフォトクロミック挙動

第5回CSJ化学フェスタ

2015年10月15日

タワーホール船堀(東京都江戸川区)

河野芳海、伊藤真紀、倉田充、柴田雅史、松島良華、前田康久

粘土層間での2-ヒドロキシカルコンからフラビリウムへの光着色反応

色材協会85周年記念国際会議

2013年10月25日

タワーホール船堀(東京都江戸川区)

村上優花、河野芳海、柴田雅史

アオバナ色素コンメリニンとイオン交換処理層状粘土鉱物の複合化

色材協会85周年記念国際会議

2013年10月25日

タワーホール船堀(東京都江戸川区)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.shibatalab.org/>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

柴田 雅史 (SHIBATA, Masashi)

東京工科大学 応用生物学部 教授

研究者番号: 00513657