

茜染めにおける金属錯体の形成と耐光性について

材料・素材技術グループ 井内 俊文、野口 広貴、伊藤 彰浩、仙波 健

要旨

地球規模での不可逆的な環境破壊を背景に、繊維産業においても持続可能な展開が模索されている。天然染料の利用もその一つであるが、一般に耐光性が低いことが課題である。天然染料染色では媒染方法の検討により耐光性の高い有機金属錯体の形成を促すことで耐光性向上が見込まれるが、その機構の詳細は未だ解明されていない。本報告では、茜色素をターゲットに、安定性の高い金属錯体を分子設計し、それに基づいた染色処方を行うことで耐光性の向上を試みた。耐光性は染色時のpHにより大きく変化し、特に塩基性での染色が耐光性に優れるという結果を得た。また、測色と蛍光スペクトル測定から、錯形成の違いが耐光性の差として現れていることを確認した。

キーワード: 茜染め、天然染料、プルプリン、媒染、染色加工

1. 緒言

現在、衣類の大量生産とそれに伴う大量廃棄により、地球規模での不可逆的な環境破壊が問題視されている。この様な状況の早急な改善を目的に、環境省では衣類の生産、着用、廃棄に至るまで、環境負荷を考慮したサステナブルファッションを提唱¹⁾している。染色加工においても無水染色や染め直しによるリユースなど様々な取り組みが進んでいるが、一方で天然繊維や天然染料への回帰も注目を浴びている。

天然染料の中でも茜染めは、古くから赤色の染色方法として世界中で利用されている。他方、茜色素には複数のアントラキノン誘導体が混在し、複雑な多核錯体が形成されることから、染色後の色素分子に関して十分に検証が進んでいない。また、天然染料の染色においては、媒染と呼ばれる金属イオンへの浸漬工程があり、天然染料が金属イオンと有機金属錯体を形成することで発色している。その為、同じ茜染めであっても媒染に使用した金属種によって形成する錯体が異なる。一般に天然染料は耐光堅ろう度が低いことが指摘されているが、茜色素に含まれるアントラキノン誘導体は、耐光性、耐熱性に優れており各種機能性色素にも使用されている²⁾。その為、耐光性をはじめとした変退色の問題は、色素本来の性能を活かせていないことが原因である可能性がある。茜染めでは日本茜の他に西洋茜、インド茜などが用いられる。古くから茜の種類によって色相が異なることが知られていたが、含有する色素成分だけでなく、染色後の堅ろう度についても異なることが知られている。柏木は西洋茜、日本茜で染色された布帛を比較し、西洋茜の方が耐光性に優れていると報告している³⁾。西洋茜はアリ

ザリン、日本茜はプルプリンがそれぞれ主成分であることがHPLC分析により同定⁴⁾されている。ここで、アリザリンはプルプリンの4位にあるOH基が外れた分子構造であるが、分子の光化学的性質はプルプリンとは大きく異なる(図1参照)。この背景から、励起状態での挙動の差が耐光堅ろう度に影響していることが示唆される。光励起状態にある色素材料は、吸収した光エネルギーに相当するエネルギー量だけ活性化されており、望ましくない光退色反応を引き起こすと考えられることから、光励起状態を速やかに基底状態に緩和させることが耐光性向上の観点からは重要となる⁵⁾。

アリザリンは、9位のカルボニル基が隣接する1位のOH基と6員環型の安定な分子内水素結合を形成する。この為、エタノール中ではストークスシフトの大きい励起状態分子内プロトン移動(Excited State Intramolecular Proton Transfer, ESIPT)発光を示すが、溶媒に水を添加していくと発光成分が局所励起状態(Locally Excited, LE)発光へと移行する。これらの変化(二重蛍光のスイッチ)は、水分子がESIPTに関連する分子内水素結合を弱めることで、ESIPTのプロセスを阻害することに起因しているという⁶⁾。先行研究によると、アリザリンの励起寿命は120 psであるのに対し、プルプリンは5.4 nsという非常に長い寿命を示す。これらの結果はモデル分子の量子化学計算により、アントラキノン骨格の1位にOH基を有するアリザリン型の分子構造は、励起状態でプロトン移動にエネルギーが消費されて速やかに基底状態に緩和されるが、1、4位にOH基を有するプルプリン型の分子ではプロトン移動が起きず、結果として励起状態に長く留まっていると結論づけている⁷⁾。この様

な背景から、プルプリン型の1、4位にOH基を有する分子は励起状態の長寿命化に起因した耐光性の低下が懸念される。

さらに、茜色素における金属錯体の形成は、染色時のpHや温度だけでなく、媒染剤の濃度など各種要因に依存していると考えられる。本研究では、色素の分光学的な特性を考慮した上で、熱力学的に安定な錯体を分子設計し、それをターゲットとした染色を行うことで、耐光堅ろう度向上を企図した。

2. 実験方法

2.1 実験材料

茜色素としてプルプリン（東京化成工業株式会社）を用いた。また、比較物質として1-ヒドロキシアントラキノ（1-HAQ、東京化成工業株式会社）を染色試験に供した。これらの構造を図1に示す。媒染には酢酸アルミニウム（ナカライテスク株式会社）、硫酸マグネシウム（富士フィルム和光純薬株式会社）を使用した。被染物には絹の縮緬生地（丹後変り三越AB反）を使用し、染浴のpHは酢酸、炭酸ナトリウム（共に富士フィルム和光純薬株式会社）により調整した。

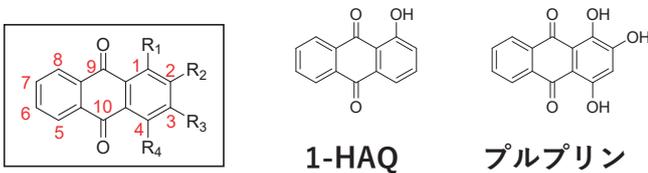


図1 アントラキノンの構造と茜色素及び比較物質

2.2 実験概要

染色によって茜色素が形成する金属錯体は、染色と類似条件で合成された錯体の構造から、複雑な多核錯体が形成すると予想される^{8, 9)}。また、天然染料染色では媒染に使用する金属イオン濃度により形成する有機金属錯体が異なることも報告されている¹⁰⁾。形成する錯体が異なれば、当然色相や耐光性も異なるため、合成染料による染色と比べて天然染料染色では染色処方堅ろう度を大きく左右すると考えられる。日本茜の場合、主成分のプルプリンによる安定的な錯形成を考えると、分子内水素結合が6員環型で構造が安定化するように、金属イオンの配位についても1、9位での配位 (ketol位) の方が1、2位での配位 (diol位、5員環型配位) よりも安定であると予想される。実際、量子化学計算によるとアリザリンはAlイオンがketol位で配位した構造がdiol位での配

位よりも熱力学的に安定であると報告されている¹¹⁾。

以上の文献調査から、ketol位での配位構造が優勢となる条件で染色することで、茜染めの耐光性向上を狙えるのではないかと考案した。プルプリンの場合、分子内水素結合の影響により脱プロトンは2位が優先しており、diol位での配位が優先すると予想される。その為、強塩基中で1、2位のプロトンを脱離した状態で配位させることでketol配位の構造が形成すると考えた。ただし、プルプリンは、塩基中で速やかに分解¹²⁾ することが報告されている。その為、先媒染により絹に金属イオンを吸着させ、続いて塩基中で金属吸着の理論当量よりも多めに加えた染料により染色するよう試験を行った。なお、錯形成の差異は色相に限らず昇華性や耐熱性、耐光性にも影響する。その為、染色布帛の耐光性を評価した。

2.3 絹に対する染色試験と評価方法

1-HAQは2位にOH基が存在しないため、diol位での金属配位が起こり得ない。その為、1-HAQによるAl媒染では錯形成が起こらないと先行研究で報告されている¹³⁾。本研究における研究戦略の可否を判断するため、プルプリンに先立ち1-HAQに対する染色試験についても、浴のpHを変化させて検討した。染色は試験機(Mathis社製、Turby Type T)により図2の処方で染色試験を行った。まず、酢酸アルミニウム又は硫酸マグネシウムにより1%o.w.f.濃度で先媒染した。次いで生地を水洗し、余分な金属イオンを除いた後、1-HAQないしプルプリンを1%o.w.f.濃度で染色した。染色時の染浴は、pH 2に調整した酸性浴、pH 11に調整した塩基性浴、何も加えていない中性浴の3種類で染色試験を行った。

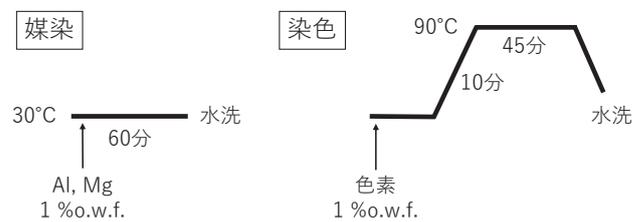


図2 染色試験の処方 (浴比1:30)

2.4 染色した布帛の評価

染色後の絹布帛は、分光測色計（コニカミノルタジャパン株式会社製、CM-2600d）によりK/Sスペクトルを評価した。色素の溶液中、キャスト膜の吸収スペクトルは紫外可視分光光度計（株式会社日立製作所製、U-3010）、染色布帛の蛍光、蛍光励起スペクトルは蛍光分光光度計

(株式会社堀場製作所製、FluoroMax™-4)によりそれぞれ測定した。得られた色素の耐光性は、紫外線カーボンアーク灯形耐光試験機(スガ試験機株式会社製、U48)を用い、耐光堅ろう度試験(JIS L 0842)に準じて26時間の光照射を行った。耐光試験による変退色は、測色により染色布帛のピークトップにおけるK/S値変化から評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 1-HAQに対する染色試験

図3に得られた測色結果を示す。1-HAQはキャスト膜での吸収スペクトル測定から、吸収帯は420 nm付近にある。中性浴、酸性浴ではAl媒染染色の結果も410 nm付近にピークがあるため、先行研究の報告通り錯形成は起こっていないと考えられる。他方、塩基性浴で染色した布帛は520 nm付近に新たなピークが出現しており、この結果はketol位での錯形成を示唆している。Mgを媒染剤とした場合は、更に顕著にスペクトル変化が観られた。510 nmにおける明確なピークの出現は明らかな金属錯体の形成を示唆している。この結果から金属種により配位の程度が異なることが明らかとなった。ただし、媒染剤に使用する金属塩の対アニオンが異なるため、これらの効果も今後検証する必要がある。

3.2 プルプリンに対する染色試験

プルプリンを染料として、1-HAQと同様に染色試験を行った。結果を図4に示す。酸性浴の場合、Al媒染、Mg媒染で類似のK/Sスペクトルが得られた。プルプリンのエタノール中のピークトップは485 nmであり、酸性浴でのピークトップ(490 nm)とほぼ一致する。この結果は、酸性ではプロトンが金属配位を阻害しているため、配位が起きていないことを示す。ここで、Al媒染では中性浴、塩基性浴でほとんど同一のスペクトルが得られたが、Mg媒染の場合は塩基性浴で著しく異なったスペクトルが得られた。この結果は、1-HAQを用いた染色試験と同様に、Mg媒染がAl媒染よりも容易に錯形成が進行するためと考えられる。過去の検討において、類似のアントラキノン誘導体により同様の実験を行ったが、複数種の錯形成が競争的であることを示唆していることに加え、波形分離が難しく、測色結果だけでは目的としたketol配位の錯形成が達成できているか判断できなかった¹⁴⁾。

3.3 染色布帛の耐光試験

耐光試験機により布帛に紫外線を照射し、一定時間毎に測色計でK/S値を評価した。表1に1-HAQ、プルプリンのAl媒染、Mg媒染で染色した布帛に対する26時間耐

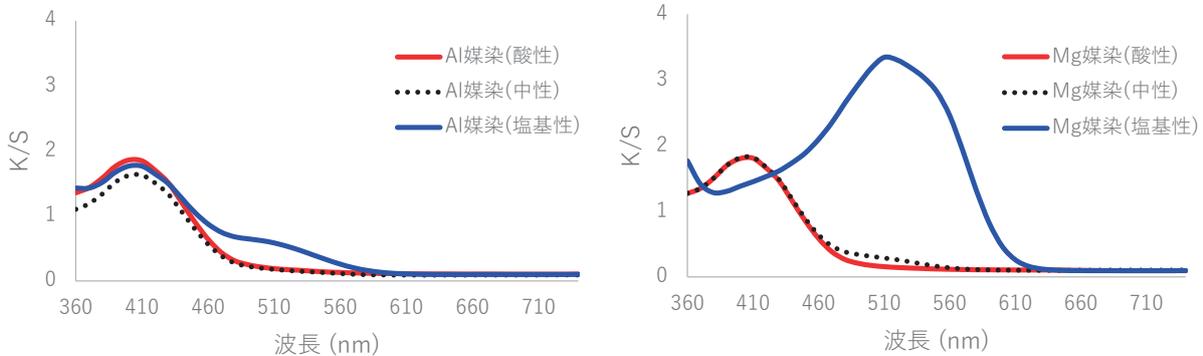


図3 1-HAQ (左: Al媒染、右: Mg媒染)により染色した布帛の測色結果

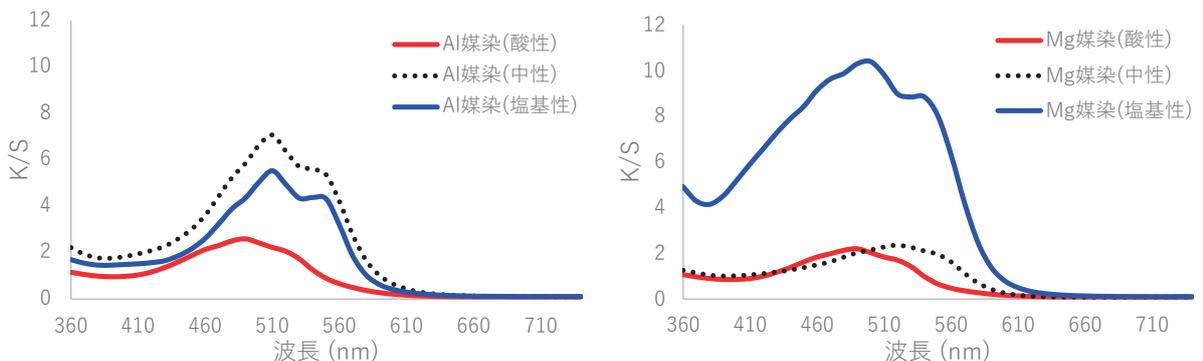


図4 プルプリン (左: Al媒染、右: Mg媒染)により染色した布帛の測色結果

光試験の結果を示す。なお、K/S値は酸性浴、中性浴、塩基性浴で染色した布帛におけるピークトップの値を用いており、何れの場合もK/S値は光照射時間に対して直線的に減少していた。耐光試験の結果、1-HAQ/Al媒染のみ、染浴のpHによる差がほとんど見られなかった。この結果は、図3に示すように、1-HAQのAl錯体はほとんど形成していないため、全体としての耐光試験結果には、Al錯体がほとんど寄与していないことを意味する。一方、その他のケースでは、塩基性条件での明確な耐光性向上が観られた。

表1 耐光試験(26時間)後の染色布帛におけるK/S値の維持率(%) (光照射前のK/S値を100%とした)

色素	金属	染色条件	K/S値の維持率(%)
1-HAQ	Al	酸性	63.0
		中性	63.0
		塩基性	59.7
1-HAQ	Mg	酸性	58.9
		中性	66.8
		塩基性	81.5
プルブリン	Al	酸性	50.7
		中性	42.3
		塩基性	70.7
プルブリン	Mg	酸性	47.5
		中性	57.4
		塩基性	70.9

今回の結果だけでは錯体の同定は難しいが、ketol位やdiol位の配位は共存しており、pHによってどちらの構造が支配的になるかが変化していると考えられる。ここで、金属配位による励起状態の違いは蛍光スペクトルや蛍光励起スペクトルとして観測できると考えられる。一例として、プルブリン/Al媒染における蛍光スペクトルの測定結果を図5に示す。

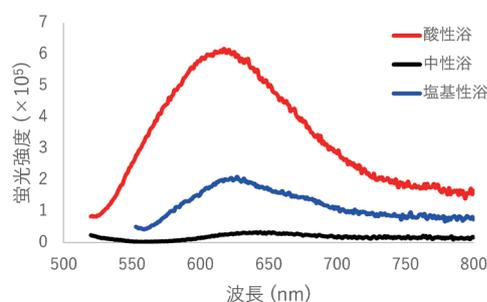


図5 プルブリン/Al媒染により染色した布帛の蛍光スペクトル
プルブリン/Al媒染では酸性浴で染色したものは617 nmをピークとした良好な発光が得られるが、塩基性浴では

蛍光が弱くなり、627 nmにシフトする。また、中性浴では著しく消光し、636 nmにピークがシフトしている。これらに併せて蛍光励起スペクトルの変化も観られることから、発光成分、即ち形成する錯体に変化していることが示唆される。

4. 結果と考察

日本茜の主成分であるプルブリンを対象に、耐光性の向上を検討した。先行文献から予想されている熱力学的に安定なketol配位での構造を目指し、先媒染により塩基性浴中での染色を試みたところ、耐光性の明確な向上を達成した。また、Al媒染、Mg媒染で同様の効果が観られた。他方、染色布帛の蛍光・蛍光励起スペクトルを測定したところ、中性浴と塩基性浴で染色した布帛の間に違いが観測されたことから、主成分となる錯形成はpHによって変化していると判断できる。また、diol位での配位が起きない1-HAQを比較物質とした検討により、塩基性浴中での金属配位が確認されていることから、目的の分子設計を本染色処方により達成し、結果として耐光性向上につながったのではないかと考える。今後は色素成分の直接分析や媒染方法の及ぼす効果についても併せて検討し、更なる耐光性向上を目指す。

参考文献

- 1) https://www.env.go.jp/policy/sustainable_fashion/
- 2) 時田澄男監修: “エレクトロニクス用機能性色素”, シーエムシー出版 (2005).
- 3) 柏木希介: 家政誌, 22 (4), 253-257 (1971).
- 4) 藤井正美監修: “食用天然色素”, 光琳 (1993).
- 5) 宮下陽介: 日本写真学会誌, 72(5), 350-359 (2009).
- 6) S. Lee, J. Lee, Y. Pang: *Curr. Appl. Phys.*, 15(11), 1492-1499 (2015).
- 7) J. A. Berenbeim *et al.*: *Sci. Adv.*, 5 (9) (2019).
- 8) C.-H. Wunderlich, G. Bergerhoff: *Chem. Ber.*, 127 (7), 1185-1190 (1994).
- 9) P. Soubayrol, G. Dana, P. P. Man: *Magn. Reson. Chem.*, 34 (8), 638-645 (1996).
- 10) A. Villela *et al.*: *Dyes Pigm.*, 162, 222-231 (2019).
- 11) L. Carta *et al.*: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (7), 2897-2911 (2014).
- 12) S. Ahmadi *et al.*: *Dyes Pigm.*, 105, 57-62 (2014).
- 13) 清水慶昭他: 家政誌, 42(7), 629-633 (1991).
- 14) 井内俊文: 繊維機械学会誌, 77 (5), 260-265 (2024).