

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2026 年 5 月 1 日

研究課題	活性酸素種の生成を視覚的に検知できるトリチルカチオン型色素フィルム の開発	助成金額
		300 万円
助成名	研究助成	
ふりがな	やまだ しげゆき	研究助成申請年度
研究者氏名	山田 重之	2024 年度
所属機関	京都工芸繊維大学 分子化学系	研究期間
		2024 年 11 月～2026 年 3 月
役 職	教授	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

【背景・目的】 商品や製品を包装するパッケージは、外部からの汚れや菌、空気中の成分などから内容物を保護し、長期間にわたり衛生的に保存するために重要な役割を果たしている。一方で、高分子フィルムをミクロな視点から見ると、酸素分子などは容易にフィルムを透過しやすく、透過した酸素に由来する活性酸素種によって、内包される食品や製品の品質が低下する可能性がある。したがって、活性酸素種との反応を視覚的に検知できるパッケージフィルムを開発できれば、品質低下した食品や製品の流通・販売を抑制し、消費者の健康被害の低減や安全性の向上に貢献できると期待される。

フェノールフタレインやクリスタルバイオレットに代表されるトリアリールメタン系色素は、無色のトリアリールメタノール前駆体がブレンステッド酸による脱水反応を受けることで、中心炭素が sp^2 混成軌道のトリチルカチオンへと変換される。その結果、 π 共役系が拡張し、可視光領域に吸収を示すことで発色する。筆者はこれまでに、種々の置換基を有するトリチルカチオンを合成し、塩として単離することに成功している。さらに、電子供与性アルコキシ基の数に応じて吸収波長が大きく変化し、それに伴って色調が変化することも明らかにしてきた。本研究では、これらの知見に基づき、トリアリールメタノールとトリチルカチオンとの間で生じる吸収挙動の変化に着目した。具体的には、高分子側鎖にトリチルカチオン型色素を導入し、これが活性酸素種との反応によって水酸化され褪色する機能をもつ色素フィルムの開発を目指した。

【研究成果・考察】 はじめに、開環メタセシス重合による色素ポリマーの合成を検討した。モノマーとして想定した 2,5-ジヒドロ-1H-ピロール誘導体 **D** について、4-ブロモアニリンの *N*-アリル化、Grubbs 触媒を用いた開環メタセシス反応、続くハロゲン-リチウム交換によるリチオ化とベンゾフェノンへの求核付加反応による合成を試みた (図 1a)。*N*-アリル化反応および開環メタセシス

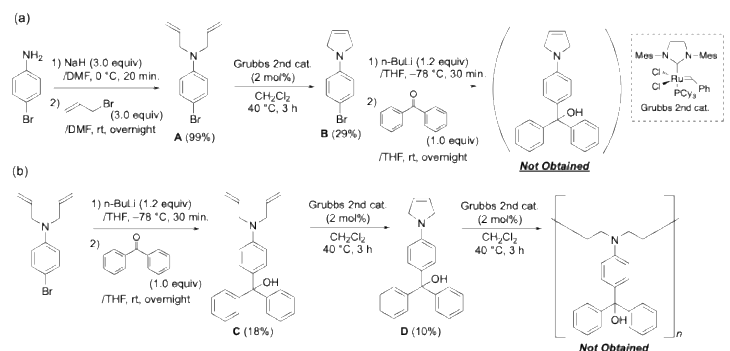


図 1. 開環メタセシス重合による色素ポリマー検討

反応はいずれも進行し、対応する *N,N*-ジアリル化生成物 **A** および閉環メタセシス生成物 **B** が得られた。しかし、続くベンゾフェノンへの求核付加反応は進行せず、目的とするモノマー **D** の合成には至らなかった。

一方、別ルートとして、化合物 **A** を用いたベンゾフェノンへの求核付加反応を検討したところ、低収率ながら反応は進行し、対応するカルビノール **C** が得られた (図 1b)。さらに、Grubbs 触媒による閉環メタセシスも低収率ながら進行した。しかし、得られた化合物の開環メタセシス重合は進行しなかった。反応条件を複数検討したものの、いずれの条件においても重合は確認されなかった。この要因として、2,5-ジヒドロ-1*H*-ピロール骨格の環歪みが小さく、モノマーの安定性が高いために、開環メタセシス重合が進行しにくいことが考えられる。

そこで、開環メタセシス重合によるポリマー合成を断念し、優れたラジカル重合性を有するスチレン骨格を利用して、ポリマー側鎖にトリアリールメタン系色素を導入する方針へと計画を転換した (図 2)。すなわち、4-(クロロメチル)スチレンと 4-ヒドロキシ安息香酸エチルとの求核置換反応により化合物 **E** を合成し (38%収率)、続いて過剰量の Grignard 試薬をさせることで、モノマー **F** を得た (82%収率)。次に、AIBN 存在下、得られたモノマー **F** とメタクリル酸メチル (MMA; 60 当量) を 1,4-ジオキサン中、90 °C で終夜撹拌したところ、二成分ランダム共重合体 **Poly-A** が得られた。メタノールからの再沈殿により精製した **poly-A** は単独では自立膜を形成しなかったものの、PMMA に分散させることで (**Poly-A** 含有量: 33 wt%), スピンコート法によりポリマーフィルムを作製することができた。また、重合時にエチレンビス(メタクリル酸メチル)を共存させた場合には、重合と同時に架橋反応も進行し、いかなる溶媒にも難溶な白色固体 **Poly-B** が生成した。

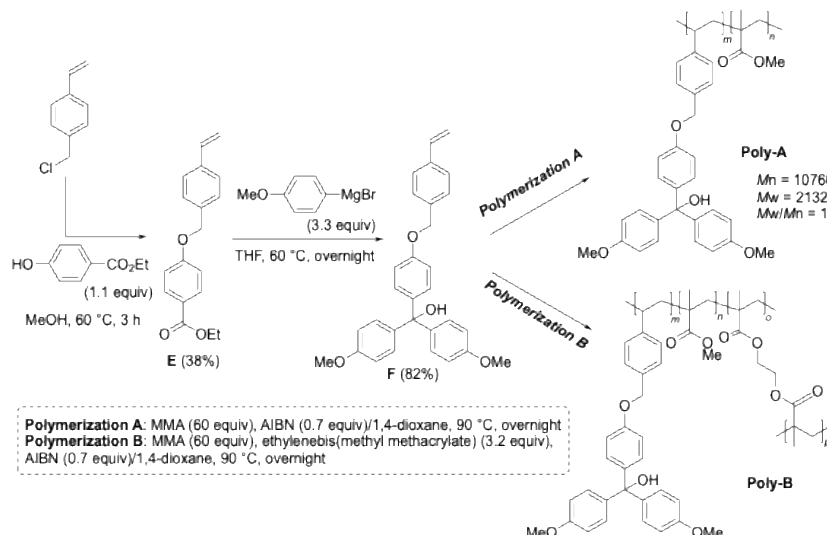


図 2. 高分子側鎖にトリアリールメタン系色素の導入スキーム

得られた **Poly-A**/PMMA フィルムおよび固体状態の **Poly-B** について、吸収スペクトルにより色調変化を評価した (図 3)。**Poly-A**/PMMA フィルムは初期状態では可視光領域に吸収を示さなかったが、過塩素酸 (HClO_4) 水溶液に浸漬すると、約 489 nm に極大吸収を示す黄色フィルムへと変化した。この結果は、**Poly-A** に含まれるカルビノール部位が酸によって脱水され、カルボカチオンが生成したことを示唆している。さらに、この黄色

フィルムをトリエチルアミン (Et_3N) で処理すると、約 489 nm の吸収バンドは速やかに消失し、フィルムは透明へと戻った。 HClO_4 処理と Et_3N 処理を繰り返したところ、同様の色調変化が繰り返し観測され、可逆的な発色・消色挙動を示すことが明らかとなった (図 3a)。難溶性の **Poly-B** についても同様の挙動が確認された。**Poly-B** は初期状態では白色固体であったが、 HClO_4 処理により、カルボカチオンの生成に起因して約 490 nm 付近に極大吸収をもつ黄色固体へと変化した。続いて、 Et_3N で処理すると、カルボカチオンが消失し、再び白色固体へと戻った。さらに、**Poly-B** においても、酸・塩基処理に伴う色調変化が繰り返し観測された (図 3b)。

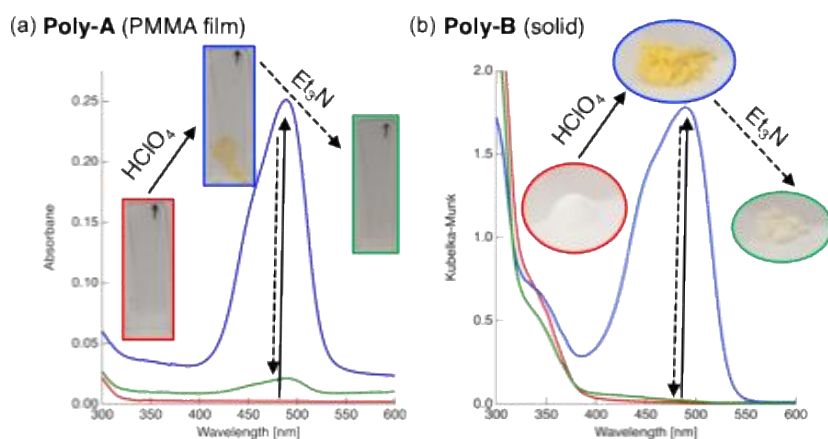


図 3. **Poly-A**/PMMA フィルムと **Poly-B** の吸収特性

以上の結果から、本研究で得られたフィルムあるいは固体試料では、外部刺激に応答してカルボカチオンの生成と消失が起こり、それに伴う明確な色調変化を視覚的および分光学的に観測できた。現時点では、活性酸素種との反応に基づく色調変化の確認には至っていない。しかし、本研究により、トリアリールメタン系色素を導入した高分子材料が化学刺激に応答して可逆的な発色・消色挙動を示すことが明らかとなった。今後は、活性酸素種との反応によるフィルムおよび固体試料の色調変化を詳細に検討し、パッケージフィルムとしての有用性を明らかにする予定である。

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

本研究では、トリアリールメタン系色素を高分子材料に導入することで、外部刺激に応答して可逆的に発色・消色するフィルムおよび固体材料を作製した。得られた材料は、酸処理によりカルボカチオンを生成して黄色へと発色し、塩基処理により再び無色または白色へ戻ることが確認された。この結果は、高分子中に導入した色素部位の化学状態変化を、肉眼で認識可能な色調変化として読み出せることを示している。

パッケージ産業においては、内容物の品質変化や保存環境の変化を勘弁に把握できる機能性包装材料の開発が重要な課題である。特に、食品や医薬品、化粧品などでは、酸化や劣化の進行を非破壊かつ視覚的に検知できる技術が求められている。本研究で得られた色素ポリマーは、現段階では活性酸素種との反応による明確な色調変化の確認には至っていないものの、化学刺激に応答して発色状態が変化することを実証しており、品質劣化の兆候を可視化するインジケータ材料として展開できる可能性を有している。

今後、色素構造や高分子マトリックスの設計を最適化し、活性酸素種に対する応答性、感度、選択性、およびフィルムとしての機械的特性を向上させることで、酸化劣化を視覚的に検知できるスマートパッケージ材料への応用が期待される。このような材料は、消費者や流通業者が内容物の状態を簡便に判断するための手段となり、品質低下品の流通抑制、食品ロスの低減、安全性の向上に貢献し得る。

以上より、本研究成果は、包装材料に「保護する」昨日だけでなく、「品質変化を知らせる」機能を付与するための基盤技術として位置付けられる。今後の検討を通じて、パッケージ産業における高付加価値な機能性フィルムの開発に資することが期待される。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

学会発表

・ Hayato Kitaoka, Motohiro Yasui, Tsutomu Konno, Shigeyuki Yamada, "Development of Compact and Thermally Stable NIR-Absorbing Triarylmethane Dyes via Structural Control" 2025 年光化学討論会(2P78), 2025 年 9 月 4-6 日, 立教大学 (東京).

・ Hayato Kitaoka, Motohiro Yasui, Tsutomu Konno, Shigeyuki Yamada, "Development of Compact and Stable NIR-Absorbing Triarylmethane Dye via Structural Control" 12th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (12th EAS, P-010), 2025 年 9 月 24-26 日, 大阪公立大学 (大阪).