

# インジゴ—その歴史と可能性

Indigo—History and Possibility

吉田奈央・小川昭二郎

Nao YOSHIDA and Shojiro OGAWA

(お茶の水女子大学 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

## I. はじめに

我々日本人にとって「インジゴ」とは耳慣れない言葉かもしれない。しかし、「藍(アイ)」といえは誰もが知っているのではないだろうか。古代から日本は勿論のこと、世界中で親しまれてきた、青より濃く、紺よりも淡い色をした色素のことである。藍の含有植物である蓼藍(アヅアイ)は、江戸時代には紅花(ベニバナ)や麻と共に三草の一つに数えられ、奨励栽培の作目とされていた。紅花が貴族の色、晴れ(公)の色、女の色とされたのに対し、藍は庶民の色、褻(ケ:日常)の色、男の色として用いられてきた。染料以外としても葉や果実は解熱、解毒などの薬用に使用され、又、藍づくりの作業や染めの工程が浮世絵の中に描かれるなど、多方面から人々の生活に結びついてきたのである。

藍づくりの盛んであったその昔、主な生産地の阿波や仙台では愛染明王が守護神として祭られていた。愛染は梵語で愛着染色の意味を持ち、愛染明王は愛に捕われ染まることから生じる煩惱を加持浄化する明王である。藍に携わる人々の間で愛染は藍染に通じ、藍の染めのさだかであることをかなえてくれる染色の神として崇められてきた。色としての藍を、人間の愛と同様に考える人々の心底には、藍を生活の糧以上のものと見なした特別な思いが流れているように感じるのである。

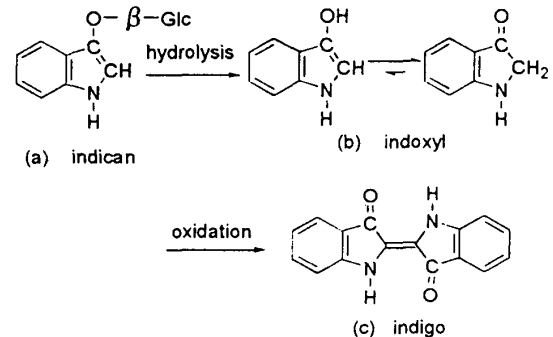
草木染めともいわれる植物染料には数え切れないほどの草根木皮と花果がある。しかしその中でも、このように生活の一端を担い、そして信仰と結びついてきた藍は特異的な存在といえるだろう。この背景には色料としての文化的な意味だけでなく、染色後の堅牢性、光沢、芳香、防虫性などにおける卓越した商品価値—すなわち、藍の持つ産業的利点があるということを見逃してはならない。この利点が藍、すなわちインジゴの科学的解明への欲求を駆り立てて人工インジゴを生み出し、結果として天然インジゴを駆逐していったことは実に皮肉なことである。ここでは、染料としてのインジゴの歴史、人間生活との関わりについて改めて見直すと共に、科学的視点に基づく機能性材料としてのインジゴの持つ可能性について述べることにする。

## II. インジゴの歴史

### 1. 天然インジゴ

#### (1) 色素の存在

インジゴは天然藍の主成分であり、インジルピン、インジゴブラウン、インジゴグルテンと共にインジカンとして植物の葉の中に存在している。インジカンを起点とする染料インジゴ製造過程における化学構造の変化を Scheme 1 に示す。



Scheme 1

葉の中の成分であるインジカン(a)は発酵(加水分解)すると糖の部分が損失し、インドキシル(b)になる。その後、空気酸化により染料となるインジゴ(c)が形成されるのである。

インジカンを含む植物は主として温熱帯地方に産し、世界各地に少なくとも 50 種類はあるといわれる。以下の①~④のように大きく分類される。

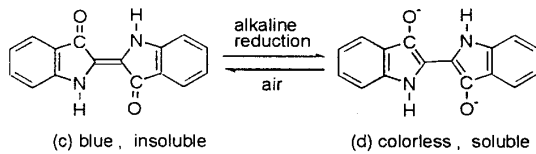
- ①木藍…小低木。マメ科 Indigofera 属の数種。東南アジア~インドで栽培される。(Fig 1)
- ②蓼藍…一年草。蓼科の数種。日本、中国で栽培される。(Fig 1)



Fig 1 左:インドキアイ(木藍) 右:蓼藍

- ③大青…アブラナ科。中国、ヨーロッパで栽培。
- ④その他…キク科、トウダイグサ科、モクセイ科、ラン科に属する植物の一部。

染色の際、インジゴ(c)は水に不溶であるため、アルカリ性浴中、還元剤で還元し、水溶性のロイコインジゴ(d)とする。この形で繊維に染着した後、空気酸化して繊維上で元の不溶性の構造に戻す(Scheme 2)。この還元操作を「建てる」ということから、この染色方法における染料を建染染料(vat dye)といい、インジゴは建染染料の代表例である。



Scheme 2

### (2) 世界にみるインジゴ

インジゴ(藍)は人類が最も古くから利用してきた天然物の一つであり、そのことを示すものが世界各地で発見されている。

古代エジプトからは藍染布をまとったミイラ、ローマ時代からはインド産黒藍の染色方法、薬用効果が記された大プリニウスの『博物誌』が知られている。又、古代インドではインジゴの製法についての文献が発見された。(古代ローマの *indicum*: 顔料の語源は *India*: インドに由来し、インジゴという名称はインド特産植物であるインドキアイ(木藍)に由来しているという。)

先に述べたように、インドでは木藍を用いたのに対し、古代中国では蓼藍を栽培していた。このことから、中国ではインド地域とは別に独自にその生産技術、染色技術を作り出したと思われる。日本も蓼藍を用いるため、染色技術と共に飛鳥時代以前に大陸から渡来したものと見なされている。

16~17世紀になると、ヨーロッパで毛織物を大量かつ安価に青染する原料として、インジゴの需要が増大した。主にポルトガルによりインドから輸入され、コショウ、絹、綿布などと共にムガル期インドの主要輸出商品の位置を占めることになった。17世紀後半~18世紀には西インド諸島産の藍が主力となるが、19世紀初頭にはイギリス東インド会社がベンガルを中心にプランテーション作物として大量生産を始め、インドの藍が再び世界市場を獲得した。一方でプランテーション経営はベンガルの農業経済に大変動をもたらし、藍の生産を担う農民たちによる反乱をも引き起こしている。20世紀に入ると、合成インジゴが普及し始め、現代の染料及び化学工業発展の契機となった。

### (3) 日本にみるインジゴ

古代には、蓼藍の生葉をすりつぶして水を加え、浸出液を染液として、灰汁練りをした絹を染めた。平安時代初期から中期になると、乾藍による藍建てが行われ、灰汁のアルカリによって発酵を助成し、麻布類を染めたことが分かっている。さらに鎌倉時代には木灰と共に石灰を用いてアルカリを強め、藍菌の発酵を容易にした。

しかし、藍の栽培が本格化するのには木綿生産が盛んとなる近世に入ってからである。その主産地は阿波(現在の徳島県)であり、江戸時代に初代藩主、蜂須賀家政が前封地播磨から藍作を移入したことに端を発し、藩の重要財源として、蜂須賀氏の保護・奨励の元に発展してきた。

製造手順は育苗、定植、収穫、藍こなし(葉を切り、乾燥し、選別する)、すくも(葉藍の発酵生成物)の製造、藍玉の製造へと続く。五月に定植し、初夏から秋にかけて葉を2~3回刈り取り、藍こなしを行ってからすくもを作る。葉からすくもの製造が一番重要な過程で、手間のかかる仕事で100日間も続く。葉藍を発酵させるために給水し、藍寝床を作って九月初めから十二月半ばまで寝かす(ここでの化学構造の変化はScheme 1に示した通りである)。この時、葉藍の温熱が過度になると葉は青くならず赤変してすくもの品質が落ちる。藍玉はすくもを臼に入れ、杵でついて作る。この藍玉を玉切り鎌で3cmくらいに切り取り、俵詰めにして出荷する。染色するには藍玉を藍がめの中で発酵し、一旦還元して染液とし、布や糸を浸して染め、これを空気にさらして酸化し、藍色を再生する。これを何回か繰り返して、濃色に仕上げる(Scheme 2)。

阿波藍生産のピークは1902年(明治35年)で栽培面積は1万5千町歩に達した。この年は全国的にも藍生産が最高に達した時で、量目にして567万貫(1貫は3.75kg)を生産している。インジゴ(木藍)の輸入は1873年(明治7年)頃に始まっているが、1902年の輸入高は115万貫で、1907年の322万貫を最後に減少している。木藍は青藍の含有量が日本藍の3分の1にも満たないので、価格は安くとも対抗できず、やがて輸入は途絶えていった。

天然インジゴにとって決定的な脅威となったのは1902年に始まった合成インジゴの輸入であった。それ以来、阿波藍を除いた各地の地藍栽培は減る一方で、例えば筑後川沿岸の蓼藍によって

発達した久留米絨などは、今度は阿波藍に頼らざるを得なくなりました。阿波藍の側から見れば、化学染料を取り入れて量産を目指す企業化の方向をとるようになった東京市場に代わって、伊予絨や久留米絨のような伝統技術を守る地帯を主な需要地として生き抜いてきたのである。

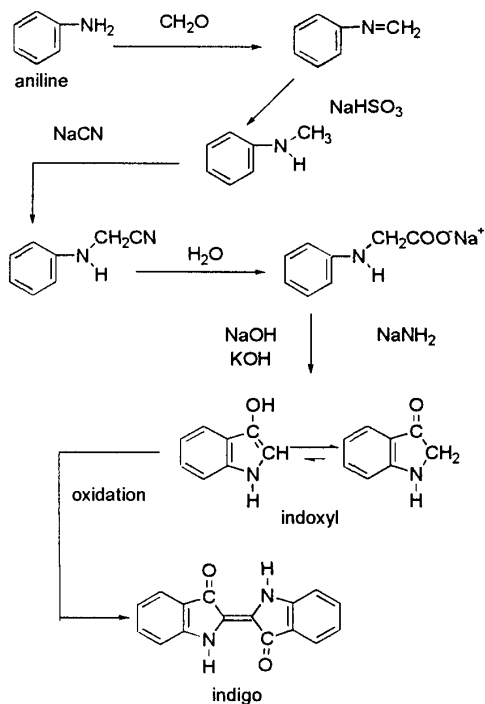
## 2. 合成インジゴ開発の歴史

### (1) 化学構造式の決定

19世紀後半の化学者は、天然に存在する物質の合成や、化学構造に興味を示すようになっていた。そしてインジゴは初期の研究対象として関心を集めていた。今日の基準からいえば未完成な実験器具を用いて、分解反応や、生成物の同定により研究が進められた。インジゴの化学構造は最終的に1883年、ドイツのA. Baeyerにより確定された。この構造に対し、現在 Chemical Abstracts では 2-(1,3-ジヒドロ-3-オキソ-2H-インドール-2-イリデン)-1,2-ジヒドロ-3H-インドール-3-オン [CAS 登録番号; 482-89-2] と表示されている。ちなみにインジゴがトランス構造をとることがX線解析により明らかになったのは1928年になってからのことである。

### (2) 合成方法の研究

インジゴの化学構造の研究途上において、様々な合成方法が試みられたが、現在工業的に行われている合成方法は1890年にBASF社の



K. Heumannが開発した方法を1901年にPflegerが改良したものである。この方法の概要をScheme 3に示した。

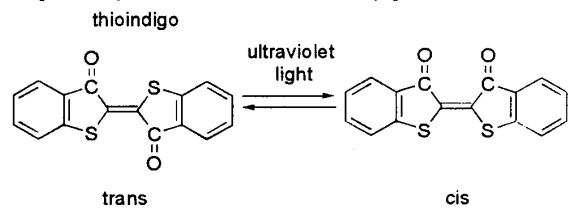
アニリンとホルムアルデヒドを反応させ、亜硫酸水素ナトリウムで還元する。さらにシアン化ナトリウムを加え、N-シアノメチルアニリンを合成し、これを加水分解してフェニルグリシンナトリウム塩とする。強アルカリのナトリウムアミドを含む熔融水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの中で縮合環化してインドキシルを得る。これを空気酸化してインジゴを合成するという方法である。合成インジゴは、数種の類似体を含む天然インジゴと異なり、良くも悪くも「純粋」である。このため、合成インジゴは天然物とは異なった色相を有しているが、現在では勢力を伸ばし、天然インジゴのかつての地位を占めるようになってきている。

## III. インジゴの将来の展望

現在染料は、布の染色に用いられるばかりではない。光や熱、電場などのわずかな外部エネルギーによって物性変化をもたらす色素材料として、様々な分野からのニーズとして提案されている。これらのニーズは、酸発色性、光伝導性、帯電性、クロミック性など色素の機能特性を利用して、情報記録用色素、情報表示用色素、エネルギー変換色素、医療診断用色素などを開発してきた。

インジゴ系に関していえば、二重結合の周りにトランス-シス光異性化反応が起こることから、エネルギー変換色素、蓄熱材としての利用価値が以前から注目されている。これまで、チオインジゴ系とN,N'-ジ置換インジゴについての研究が行われてきた。

トランス型で安定化しているチオインジゴを直接光励起させると、シス型への光異性化が起こる。この反応をScheme 4に示す。



トランス型が赤色( $\lambda_{\max}$  543nm)、シス型が淡橙色( $\lambda_{\max}$  490nm)である。光のエネルギー吸収によって、よりエネルギーの高い、より不安定なシス型が優先して生じる。

トランス-シス光異性化のエネルギー機構として Fig 2 を示す。ここでは特に C-C 結合の  $\pi$  結合について述べることにする。光を照射すると基底状態 ( $S_0$ ) が励起され、 $\pi$  軌道の 1 電子が、 $\pi$  の反結合性軌道  $\pi^*$  に遷移 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) し、励起一重項状態となる。この時、ねじれ角度が  $90^\circ$  になると、ポテンシャルエネルギーが最低となる。その後、さらにエネルギー的に低い励起三重項中間体 ( $T_1$ ) を経て、シス又はトランスへの異性化が起こる。基底状態 ( $S_0$ ) においてトランス体の方がシス体よりもエネルギーが低く安定である。ここで、シス型-トランス型間のエネルギー差  $\Delta H$  が蓄積するエネルギー量である。

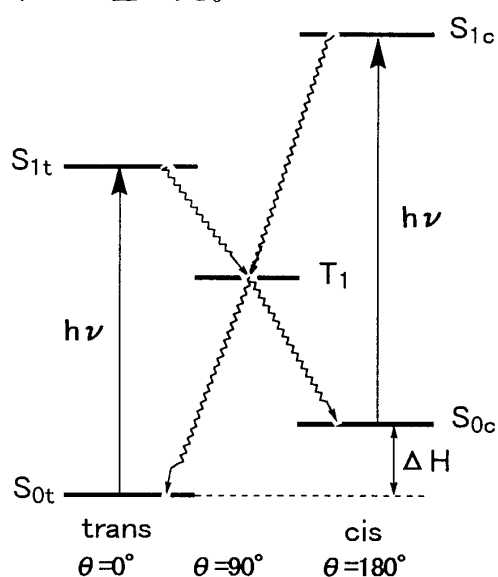
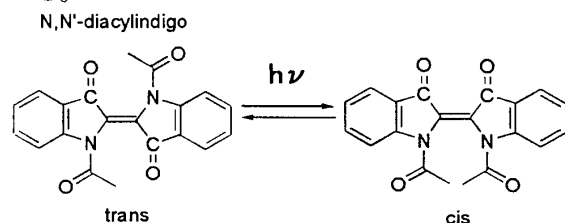


Fig 2

N,N'-ジ置換インジゴ誘導体は蓄太陽エネルギーシステムとして提案されてきた。太陽から吸収するエネルギーの大部分は溶液中の分子運動に使われるが、残りのエネルギーが化学エネルギーとしてシス体に蓄えられる。Scheme 5 に示した N,N'-ジアシルインジゴのシス-トランス異性化ではエネルギー変換効率についての報告がなされている。

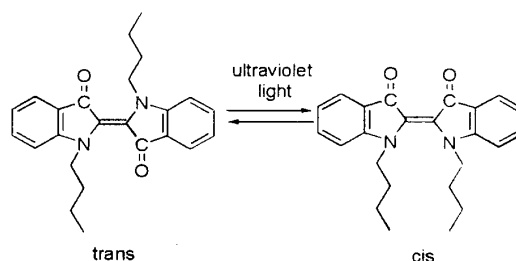


Scheme 5

この報告によると  $\Delta H=8.1 \text{ kcal/mol}$  である。一方、アセトフェンを増感剤としたノルボルナジエン

の原子価異性において蓄積されるエネルギーは  $26.3 \text{ kcal/mol}$  であることから、インジゴ系の蓄熱量は決して多いとはいえないということが分かる。

現在、我々は N,N'-ジアルキルインジゴについての研究を行っている。インジゴは C=O と N-H との間に分子間水素結合を形成し、このため、色素-色素間の分子間力が強いので、相対的に色素-溶媒間の分子間力が弱くなり溶解度が低くなる。したがって、立体障害をもつアルキル基(長鎖、分枝など)を N に導入することで溶解性が向上し、溶媒中での挙動が変化することが期待される。そしてチオインジゴ同様にトランス-シス異性化反応が起こることも予想され、研究を進めているところである。Scheme 6 にアルキル化インジゴの期待される異性化反応を示した。



Scheme 6

シス-トランス光異性化においてインジゴ系ではエネルギー蓄積量が小さいこと、高エネルギーのシス体の熱安定性に問題があること、光異性化の量子収率が低いことなどの欠点が挙げられる。しかしながら可視光の吸収という点でインジゴ類は抜群の性能を有しており、このような色素の特徴を十分に生かすことが望まれているのである。

[参考文献]

1. 「世界大百科事典」(平凡社, 1988) p. 2-3, p. 27-8
2. 西久夫「色素の化学-インジゴからフタロシアニンまで」(共立出版, 1985) p. 21-36
3. 松岡賢「色素の化学と応用」(大日本図書, 1994) p. 67-8, p. 110, p. 140-2
4. 「化学大辞典」(共立出版, 1960)
5. W. Conrad Fernelius, Edgar E. Renfrew  
「Journal of Chemical Education 60(8)」p. 633-4
6. 真壁仁「紅と藍」(平凡社, 1979)
7. 松浦輝男「有機光化学 化学モノグラフ 20」(化学同人, 1970) p. 83-8
8. 山田和俊「有機光化学序説」(講談社, 1971) p. 63-7
9. 大河原信, 黒木宣彦, 北尾梯次郎編「機能性色素の化学」(シーエムシー, 1981) p. 424-5
10. Robert Weitz, Angew. Chem., 18, 656-7 (1979)