(昭和42年9月29日受理)

有機溶媒中におけるアミノアントラキノン系分散染料の光分解

群馬大学工学部 田中 祥恵・大木 恭正
石井 美治STUDIES ON THE DECOMPOSITION OF AMINOANTHRAQUINONE DISPERSE
DYES BY IRRADIATION OF LIGHT IN VARIOUS ORGANIC SOLVENTS.

By Yoshishige Tanaka, Yasumasa Ōki and Yoshiji Ishii

(Faculty of Technology, Gunma University, Tenjinchō,
Kiryū City, Gunma Prefecture, Japan)

The purified aminoanthraquinone disperse dyes, such as 1-amino-, 2-amino-, 1,4-diamino-, 1,5-diamino-, 1,4-bismethylamino- and 1,4-bisbutylaminoanthraquinone, were exposed to the irradiation of xenon arc lamp in various organic solvents, and the changes of their spectra were measured.

The rate of fading reaction was accelerated markedly by the substitution of hydrogen atom of amino group by methyl or *n*-butyl group. By exposing of the dyes to the light a new absorption band in visible region was not developed in benzene, acetone and *t*-butylalcohol, but remarkably developed in ethyl alcohol, isopropyl alcohol and *n*-propyl alcohol at the blue side ($\lambda_{\max}$; 500 and 460 m μ). The same band was observed by the reduction of the dyes with sodium hydrosulfite. Both the photochemical product and the chemical reduction product from aminoanthraquinones had the same R_f value (0.48).

These facts show that the fading reactions of the dyes in alcohol having α -hydrogen atom are photoreductive, and the intermediates can be assigned to the corresponding anthrahydroquinones.

(Received September 29, 1967)

1. 緒 言

6種のアントラキノン系分散染料を使用し、各種有機溶媒中で光照射を行ない、これら使用染料の光堅牢性に及ぼす溶媒効果を検討し染料の光分解機構を考察した。

2. 実験材料と方法

2.1 使用染料

構造式、融点を第1表に示した。

2.2 溶 媒

使用した有機溶媒は、その物性と共に第2表に示した。すべて試薬特級品であり近紫外スペクトルに不純物によるとみられる吸収帯のある場合には、カラムクロマト法で精製してから使用した。

2.3 光 源

500 W 東芝キセノンランプ、照射距離はすべて光源から25 cmとした。試料への入射エネルギー測定は東洋理化学製積算照度計によった。

2.4 吸収スペクトルの測定

日立自記分光光度計 EPS-2 によった。

3. 実験結果とその考察

3.1 光照射による染料溶液の吸収スペクトル変化

染料溶液は10 mm 石英密閉セル中で光照射を行ない適宜吸収スペクトルを測定した。溶液濃度は $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ mol/l の間とした。光照射によるエタノール中の染料の吸収スペクトル変化の例を第1, 2, 3図に示した。可視部では各染料とも、その主吸収帯の $D_{\max}$ は低下し、ある時間経過後新吸収帯が $\lambda = 400 \sim 500$ m μ 領域に現われ、さらに光照射を続けるともとの主吸収帯の吸光度低下と逆に新吸収帯の $D_{\max}$ は増大するが、長時間の照射では両吸収帯とも消失する。

第4図は縦軸に光学密度、横軸に照射時間および系に入った単位面積当りのエネルギー値をとった。褪色速度は初期数時間は極めて緩慢で(α)あるが、ついで急激に増大し(β)その速度曲線は指数函数的な曲線を示す。

6種の分散染料のエタノール溶液中における置換基と耐光性との関係は1,4-ジアミノ、1,5-ジアミノ、1-アミノ、2-アミノの順で耐光性が弱くなる。染料IV, V, VIの比較において、内木¹⁾やSunthankerら²⁾の、導入し

Table 1. Structures and melting points of the dyes.

No. of dye	Structure of dye	Mol. weight	Melting point, °C	
			Obs.	Lit.*
I		223	241—243	242—243
II		223	297—301	302
III		238	261	268
IV		238	306—309	319
V		266	208—210	221
VI		350	83—85	—

* from "Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie", Bd. XIV S. 177-203

Table 2. Properties of the solvents.

Solvent	Dielectric constant ⁽⁵⁾	Order of polarity ⁽⁶⁾
Methyl alcohol	33.2	4
Ethyl alcohol	25.8	3
iso-Propyl alcohol	—	2
n-Butyl alcohol	18.9	5
Acetone	21.4	1
Benzene	2.28	6

た置換基の電子供与性の強いものほど耐光性が悪くなるという事実と一致している。第4図において、曲線β部分の midpoint (m点) における傾斜 ($-\tan \theta$) はこの後期反応の速度となる。第3表にその値を示した。

この傾斜の大小は褪色反応速度の大小となる。なお、各染料の可視部主吸収帯の $\epsilon_{\max}$ の値が光照射により 1/2 になった時の入射エネルギー値を比較すると第3表右欄となる。この順位は染料IIを除けば両者一致する。

3.2 光化学変化に及ぼす溶媒効果

染料VIについて分解反応に及ぼす溶媒効果を第5, 6, 7, 8, 9, 10図に示した。

エチル, イソプロピルおよび n-ブチルアルコール中ではその主吸収帯 (図中A吸収帯) の青側に新吸収帯 (図中B吸収帯) が得られたがメタノール, アセトン, ベンゼンではこれを認められなかった。ベンゼンの場合は $\lambda_{\max}=360, 378, 402 \text{ m}\mu$ の3つのピークをもつ新吸収帯が出現するが, それは純ベンゼンに光照射しても現われるもので, 染料の光分解とは無関係である。溶媒が水素供与体として働く場合はB吸収帯が現われ, そうでない場合はそれは認められない。なお, メチルアルコールや t-ブチルアルコール (5, 11 図) ではB吸収帯が現われなかった事実から, この反応は溶媒であるアルコールの α -位炭素にある水素の離脱反応であると推定される。

第12図に染料VIを例としてこれら溶媒中A吸収帯の $\lambda_{\max}$ における $\epsilon_{\max}$ の変化と照射時間との関係を示した。B吸収帯が出現する溶媒中では, すべて褪色曲線は二段階 (α, β) に分れる。

第4表に褪色曲線のβ部分の midpoint (m点) における $\tan \theta$ の値をのせた。光分解による褪色速度は水素の引き抜かれやすさに比例していることがわかる。溶媒の水素引き抜かれやすさの順位は, イソプロピルアルコール > n-ブチルアルコール > エチルアルコールであつて褪色の順位と一致する。

3.3 新吸収帯の帰属

染料濃度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の沸騰アルコール溶液 100cc に飽和ハイドロサルファイトソーダ水溶液を 2cc 加え, 染料を還元したものの吸収スペクトルを第13図にのせた。この吸収スペクトルにはB帯が出現し, それはその染料の光照

Fig. 1. The spectra of 1,4-diaminoanthraquinone in ethylalcohol with exposure to xenon-arc lamp. (Initial concentration of the dye solution..... 1.0×10^{-4} mol/l)

Exposure (hr)
 — 0
 0.5

Fig. 2. The spectra of 1,4-dimethylaminoanthraquinone in ethylalcohol with exposure to xenon-arc lamp. (Initial concentration of the dye solution... 9.7×10^{-5} mol/l)

Exposure (hr)
 — 0
 - - - 9
 - . - 10
 - - - - 12

Fig. 3. The spectra of 1,4-bisbutylaminoanthraquinone in ethylalcohol with exposure to xenon-arc lamp. (Initial concentration of the dye solution..... 9.9×10^{-5} mol/l)

Exposure (hr)
 — 0
 4

Fig. 4. Fading curves of the anthraquinone disperse dyes in ethylalcohol

- Dye I
- Dye II
- Dye III
- Dye IV
- △ Dye V
- ▲ Dye VI

Fig. 5. The spectra of 1,4-bisbutylaminoanthraquinone in methylalcohol with exposure to xenon-arc lamp. (Initial concentration of the dye solution..... 5.1×10^{-5} mol/l)

Exposure (hr)

- 0
- - - 2
- . - 5

Fig. 6. The spectra of 1,4-bisbutylaminanthraquinone in ethylalcohol with exposure to xenon-arc lamp. (Initial concentration of the dye solution 5.2×10^{-5} mol/l)

Exposure (hr)

- 0
- - - 12
- . - 15

Fig. 7. The spectra of 1, 4-bisbutylaminoanthraquinone in iso-propylalcohol with exposure to xenon-arc lamp. (Initial concentration of the dye solution..... 5.1×10^{-5} mol/l)

Exposure (hr)
 ————— 0
 - - - - - 5
 - . - . - 7

Fig. 8. The spectra of 1, 4-bisbutylaminoanthraquinone in *n*-butylalcohol with exposure to xenon-arc lamp.

(Initial concentration of the dye solution..... 5.1×10^{-5} mol/l)

Exposure (hr)
 ————— 0
 - - - - - 7
 - . - . - 9

Fig. 9. The spectra of 1, 4-bisbutylaminoanthraquinone in acetone with exposure to xenon-arc lamp. (Initial concentration of the dye solution..... 5.1×10^{-5} mol/l)

Exposure (hr)
 ————— 0
 - - - - - 2
 - . - . - 3

Fig. 10. The spectra of 1, 4-bisbuthyl-aminoanthraquinone in benzene with exposure to xenon-arc lamp. (Initial concentration of the dye solution..... 4.9×10^{-5} mol/l)

Exposure (hr)

— 0
- - - 4
- . - 7

Fig. 11. The spectra of 1, 4-bisbuthyl-aminoanthraquinone in *t*-butyl-alcohol with exposure to xenon-arc lamp.

(Initial concentration of the dye solution..... 5.1×10^{-5} mol/l)

Exposure (hr)

— 0
- - - 4
- . - 8

Fig. 12. Fading curves of 1, 4-bisbuthyl-aminoanthraquinone in various organic solvents

□ Ethylalcohol
○ *n*-Butylalcohol
△ iso-Propylalcohol

Fig. 13. The reduction of the dye with sodium hydrosulphite in boiling alcoholic solution (Initial concentration of the dye solution..... 1.0×10^{-4} mol/l) Exposure (hr)
 - - - - Original dye solution
 — Reduction by sat. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ Solution
 — 2 %
 - - 4 %
 - . - 8 %

Table 3. Relation between the velocity of fading reaction and light fastness of dye solution.

Dye	$-\tan \theta$	Velocity of fading reaction	$E_{1/2}$ * watt/cm ²	Light fastness of dye solution
I	1.66	fast	3.3	moderate
II	0.36	very slow	1.5	very poor
III	0.74	slow	3.8	excellent
IV	1.43	moderate	4.5	slightly strong
V	1.39	moderate	6.5	strong
VI	3.80	very fast	2.7	poor

* $E_{1/2}$: Energy of irradiation until the optical density of dye solution decreases to half of the initial one.

Table 4. Effects of solvents on the fading reaction.

Solvent	$-\tan \theta$	Velocity of fading reaction	Tendency to releas of hydrogen
Ethyl alcohol	1.4	slow	weak
iso-Propyl alcohol	2.5	fast	strong
n-Butyl alcohol	2.1	moderate	moderate

射時のB帯と $\lambda_{\max}$ が完全に一致した。

このことから、この光分解反応は染料の還元によるもので、B帯はその中間分解物の吸収帯であると思われる。1,4-ジ置換アミノアントラキノン³⁾の還元反応についてはEgerton³⁾, Lieberman⁴⁾らの研究がある。すなわち、アンスラノール、アンスロンの互変異性体を生ずることが知られている(上式)。

第13図、II'曲線および第2図II曲線を示した溶液はカセイソーダを加えるとそれぞれI'およびI曲線に復元した。第13図III'曲線、第2図III曲線の溶液は、カセイソーダを加えても吸収曲線は変わらないことから、アンスラノール、アンスロン互変異性体がさらに分解したものに对应するものであると推定される。

また別に、第2図Ⅱ曲線と第13図Ⅱ曲線を示す物質を薄層クロマトグラフ法によりベンゼン・エタノール(1:1)混液で展開すると、両者とも $R_f=0.48$ で一致した。

以上の事実から、第2図、第13図のB帯を示す吸収スペクトルはいずれもアンスラヒドロキノンに付属する吸収帯であると推定した。

4. 総 括

(1) 染料の退色反応速度は、その置換基の電子供与性の大小の順位と相関する。すなわち、アミノ基の水素を、メチル基、ブチル基で置換すると、速度は促進される。

(2) 退色速度は、溶媒の極性順位と平行関係はないが、その水素離脱性に相関する。水素を離し易い溶媒ほどその退色促進作用は大きい。

(3) 退色時の分解中間物の吸収スペクトルを得た

が、それはアンスラヒドロキノンの吸収スペクトルと一致したことから、この場合の光退色反応は光還元によるアントラキノン核9, 10位カルボニル基への水素付加であることを確認した。

この研究は、染色化学討論会(昭42. 5. 30, 全通会館)において発表した。

文 献

- 1) 内木 光; 織学誌, 15, 203 (1956)
- 2) S. V. Sunthakar; Recent Progress in the Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and Related Fields (Ed. by T. S. Gore et al.) p. 517 Academic Press (1962)
- 3) C. Leieberman; Ann. Chem., 212, 67 (1882)
- 4) G. S. Egerton; J. Soc. Dyers Colourists, 82, 396 (1966)
- 5) 桑田 勉; 溶剤(丸善), p. 76 (1948)
- 6) Ref. 5), p. 83