機能性染料特集

新しい発色系

西 栗 正 夫

1. はじめに

約130年前、イギリスのパークンが“モーズ”を合成して以来、種々の発色系を持つ化合物が次々と開発され、現在では世界で9000種類にのぼる染料がColour Indexに登録されている。1980年代に入って、本特集に見られる様な色素の光吸収、光放射、光化学反応、光導電活性などを利用する新しい用途の開発が活発になり、従来の色素に新しい機能を見出す多くの検討がなされてきた¹⁾。また既存の染料母体を基本にさまざまな工夫を加えて高性能の染料を開発しようという努力と、さらに新しい発色系を見出そうという努力も依然として続けられている。本稿では主に衣料用染料の分野で開発されてきた発色系を概観すると共に最近見出されてきた新しい発色系について述べる。

2. 色と構造

染料の色と構造については Witt の発色団説の提唱から始まり、共鳴理論により大きな発展をとげた。最近では Hückel 法や Pariser-Parr-Pople 法 (PPP 法) などの分子軌道法による理論的定量的説明がなされ、色と構造の関係は次第に明らかになってきており²⁾、今後は、新しい発色系の合成デザインにも応用されるものと思われる。

2.1 アゾ系染料

グリースによるジアゾ化カップリング反応の発見に始まるアゾ染料は現在でも全染料の約 60% を占め、種類、色共に豊富で最も重要な種属である。

アゾ染料の発色系は電子供与性基(Donor)と電子吸引性基(Acceptor)がアゾ基により連結されているいわゆる分子内電荷移動型発色系をとる。次の一般式〔1〕で表わされる発色系において A, A', A' に $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{Cl}$, $-\text{COOCH}_3$ 等の電子吸引基を、また D, D' に $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$,

—NHCOC₂H₅等の電子供与性基を導入すると深色移動する。この置換基効果は従来の共鳴理論では説明できなかったが、分子軌道法による計算の結果、定量的説明が可能となった。表1に示すようにアゾベンゼン系染料についてPPP-MO法により求めた第一励起エネルギー(ΔE_1)と実測値がよく一致していることが確かめられている⁹⁾。

表 1

置 換 基	計算値 ΔE_1 (eV)	実験値 $E_{\max}$ (eV)
3-NH ₂	3.336	3.35
4-NH ₂	3.443	3.42
4-NHCH ₃	3.202	3.21
4-N(CH ₃) ₂ , 4'-NO ₂	2.912	2.79
4-N(CH ₃) ₂ , 3'-NO ₂	3.069	2.96
4-N(C ₂ H ₅) ₂ , 2'-CN	2.843	2.72
4-N(C ₂ H ₅) ₂ , 3'-CN	3.021	2.88
4-N(C ₂ H ₅) ₂ , 4'-CN	2.871	2.74

次に、アゾ染料に関する最近の研究傾向について述べる。

モノアゾ染料に関しては鮮明化を図るために化合物〔2〕,〔3〕のようにアゾ基のオルト位にアシルアミノ基を、ジアゾ成分に2個のシアノ基を導入する試みがなされている⁽⁴⁾。アシルアミノ基がアゾ基あるいはシアノ基との水素結合により、環状構造をとるためと解釈される。

New Chromophore

筆者紹介 MASAO NISHIKURI, SUMITOMO CHEMICAL CO. LTD., 住友化学工業(株)大阪研究所 主任研究員

筆者は、有機合成化学が専門で、染料及びその中間体の合成に携わっている。趣味は山歩き。
本稿では、衣料用染料分野で開発されてきた発色系を概観すると共に、最近見出された新しい発色系について述べていただいた。

鮮明化，深色化と共にカラーバリューもすぐれるという特徴をもつために，ジアゾ成分にヘテロ環を導入する試みが数多くされており⁶⁾，またカップリング成分にヘテロ環を使用する例も多くみられる⁶⁾。

ヘテロ環ジアゾ成分の例

ヘテロ環カップリング成分の例

次にヘテロ環を使用した染料例をあげる^{6, 8)}。

ヘテロアゾ染料についてもPPP-MO法による $\lambda_{\max}$ の計算値と実測値はよく一致している⁷⁾。

表2 Calculated (PPP) and experimental $\lambda_{\max}$ values for some heterocyclic azo dyes.

Het	$\lambda_{\max}$ C ₆ H ₁₂ (nm)	$\lambda_{\max}$ calc. (nm)
	547	547
	448	440
	533	539
	476	467
	471	474
	510	505

深色化のもう一つの方法であるアゾ基の数を増やす例においてもヘテロ環を導入する例が最近増加している。

2.2 キノン系染料

アントラキノ系染料は分子吸光係数はアゾ系より低いものの鮮明性、安定性にすぐれ、赤、青、青緑のような深色用染料として重要な地位を占めている。アントラキノ系についてもPPP-MO法による計算の結果得られた第一励起エネルギーと最長波長吸収帯の $\lambda_{\max}$ からみつもの $\Delta E_{\max}$ が良い一致をみている¹⁰⁾。

また、1-アミノアントラキノンの場合、アミノ基を含むベンゼン骨格をドナー、ナフトキノ骨格をアクセプターとする分子内電荷移動型発色系であると指摘されている^{2a)}。アントラキノ系染料は[13]、[14]のように1, 2, 4-置換あるいは1, 4, 5, 8-置換染料が基本であるが、

深色化の手段として染料[15]における酸素原子を硫黄原子に置換する試みがなされている¹¹⁾。

ナフトキノ系色素についても同様の計算結果が報告されている¹²⁾。即ち、アクセプターがナフトキノの代わりにp-ベンゾキノンとなるため、対応するアントラキノ系色素より深色的になっており、2, 3位にシアノ基などの電子吸引性基を導入するとさらに深色的になり、赤外吸収色素としての利用が期待されている¹³⁾。

また、ナフトキノ骨格に、より強力なドナーとして硫黄原子を導入する試みもなされている¹⁴⁾。

2.3 縮合系染料

スチリル系染料はドナー-アクセプター発色系をとることは知られているが、これにシアノ基を導入することにより、顕著な深色効果を伴うことが見出されている。[21 b]より[21 c]へは実に80 nm以上の深色移動が観察される。

- a. X=Y=H $\lambda_{\max}$ 362 nm 無色
- b. X=H, Y=CN $\lambda_{\max}$ 422 nm Yellow
- c. X=Y=CN $\lambda_{\max}$ 507 nm Red

同じ考え方をクマリン系に応用すると同様に大幅な深色化が達成できる¹⁵⁾。即ち、[22 a]は強い蛍光をもつ黄色染料であるが、[22 b]は蛍光性の赤色染料となる。

- a. X=H $\lambda_{\max}$ 452 nm
- b. X=CN $\lambda_{\max}$ 519 nm

クマリン系の縮合環をさらに拡大した[23 a]は強い蛍光をもつ赤色染料であるが、これにシアノ基を導入した[23 b]は鮮明な青色染料となる¹⁶⁾。

a. X=H $\lambda_{\max}$ 540 nmb. X=CN $\lambda_{\max}$ 630 nm

また、アクセプターとしてジシアノメチレン基の導入は深色効果大きい。例えば〔24〕は鮮明な青色染料でモル吸光係数は70,000に達している¹⁶⁾。

その他、ジシアノメチレン基を導入した例として〔25〕,〔26〕,〔27〕などがあげられる。

メチン系の新しい発色系として、ビスアニル化合物〔28〕,およびブタジエン誘導体〔29〕が見い出されている。

インジゴ〔30〕はNH部を電子供与基、C=O部を電子受容基とするいわゆるH型発色系と呼ばれる交叉共役型の発色系で単純な構造であるが、深色性を示す。

同じような交叉共役型の発色系をもつ化合物としてベンゾジフラン系化合物〔31〕がある²²⁾。この系は置換基Xの影響を大きく受け、色調はオレンジ色から緑色まで変化する。基本の発色系は右側に示した通りである。

ビスアリールチオキノンジミン系化合物〔32〕,〔33〕もPPP-MO法による計算で交叉共役型発色系であることが確認されている²³⁾。

$\lambda_{\max}$ 480 nm D
Calc. 464 nm A

$\lambda_{\max}$ 542 nm
Calc. 563 nm

〔31〕と〔32〕を組み合わせた〔34〕はモル吸光係数が84,000に及ぶという²⁴⁾。

さらに最近見い出された新しい交叉共役型発色系に〔35〕,〔36〕があげられる。

その他、縮合系化合物としてはナフタル酸系染料[37], ナフトラクタム系染料[37]などがあげられる。

また、反応染料の発色母体として、次に示すトリフエノジオキサジン系[29], ホルマザン系[40], キサンテン系[41]化合物が検討されている。

3. おわりに

染料における基本発色系については20世紀前半までに主なものは開発されていたというものの、その後も鮮明さ、コストメリット等を求めて新しい発色系の探索は連綿として続けられている。本稿ではその一部しか紹介できなかったが、今後の研究の参考になれば幸いである。機能性色素の場合、比較的付加価値の高いものが多いので、従来に比べ発色系の研究範囲は広がるであろう。また、過去において新しい発色系の発見は偶然によることが多かったが、今後は過去の知識、経験をもとに分子軌道法等の理論的裏づけも考慮した展開がなされていくものと思われる。

文 献

- 1) 大河原, 黒木, 北尾編: “機能性色素の化学” シーエムシー (1981)
- 池森, 住谷: “特殊機能色素” シーエムシー (1986)
- 2) a. J. Griffiths: “Colour and Constitution of Organic Molecules” Academic Press (1976)
- b. J. Fabian, H. Hartmann: “Light Absorption of Organic Colorants” Springer-Verlag (1980)
- 3) 古後, 菊地: 日本化学会誌, **1979**, 1524
- 4) Bayer: 特公昭44-24707, 特開昭53-113830
- 5) M. A. Weaver, L. Shuttleworth: *Dyes Pigments*, **3**, 81 (1982)
- 6) H. R. Schwander: *Dyes Pigments*, **3**, 133 (1982)
- 7) J. Griffiths: “Development in the Chemistry and Technology of Organic Dyes”, Blackwell Scientific Publication Oxford (1984)
- 8) Eastman Kodak: USP 4374768 (1983)
- 9) Ciba-Geigy: 特開昭58-185652
- 10) Y. Kogo, H. Kikuchi, M. Matsuoka, T. Kitao: *J. Soc. Dyers Colour.*, **96**, 475 (1980)
- 11) 日本化薬: 特開昭58-219262
- 12) K. Y. Chun, J. Griffiths: *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1979**, 696
- 13) K. Y. Chun, J. Griffiths: *J. Chem. Res.*, **1978**, 2319
- 14) Y. Takagi, M. Kawabe, M. Matsuoka, T. Kitao: *Dyes Pigments*, **6**, 1777 (1985)

- 15) P. Moeckli: *Dyes Pigments*, **1**, 3 (1980)
16) Sandoz: 特開昭 55-34288
17) BASF: 特開昭 55-131064
18) BASF: 特開昭 54-19974
19) 住友化学: 特開昭 60-156760
20) Du Pont: 特開昭 50-98928
21) 日本化薬: 特開昭 60-226555
22) ICI: 特開昭 52-109526, 56-122869
23) C. W. Greenhalgh et al.: *J. Chem. Res.*, **1982**, 138
24) L. Cheng, C. W. Greenhalgh: *J. Chem. Res.*, **1983**, 28
25) Ciba-Geigy: 特開昭 60-35056
26) 東洋曹達: 特開昭 60-92356
27) 三菱化成: 特開昭 54-18832
28) Ciba-Geigy: 特開昭 51-107329
29) Bayer: 特開昭 60-184567
30) Hoechst: 特開昭 56-76462
31) Hoechst: 特開昭 57-44671

(昭和 61 年 12 月 1 日受理)

光化学ホールバーニング (PHB)

次世代の光記録技術として PHB (Photo-chemical Hole Burning) 記録が注目されている。現状の光記録では、用いる光の波長が 800nm 付近であることを考えると、スポット径は $\sim 1\mu\text{m}$ 程度となり、平面記録密度は 10^8 bit/cm^2 が上限となる。記録密度を更に上げるには、同一スポット内での多重記録が必要になる。その 1 つが波長多重書き込みを用いた PHB 記録であり、 10^{11} bit/cm^2 記録が可能と考えられている。PHB とは、光吸収分子をポリマーや有機溶媒のマトリックス中に分散させ、極低温状態 (4°K) におき、その吸収スペクトルへ、レーザーからの波長の巾の狭い単色光をあてると、その単色光を吸収する分子にだけ光化学反応が起き、巾広いその吸収スペクトルの一部にホールがあく現象をいう。この現象を利用すれば、照射する単色光の波長を変えることにより、巾広いスペクトル巾中にいくつものホールをあけることが可能になり、それぞれ指定した波長においてホールの有無を 0, 1 ビットに対応させれば、1 つのスポット中に多重記録が可能になる。いかなる光化学反応でも PHB が可能であるかというとはなく、励起状態のポテンシャルが、基底状態のそれに似ていることが必要であり、このための反応系の探索が続けられている。有機系としては、キニザリン類、ポルフィリン、フタロシアニン系での水素移動、互変異性反応などが用いられている。現在は、1) 記録

保存温度の向上、2) 外部場擾動効果、3) 感度の向上、についての基礎的研究がすすめられている。工技院の次世代産業基盤技術「光反応材料」の 1 つのテーマとしてもとりあげられている。(大阪大学・産研 入江正浩)

プラズマディスプレイ

2 枚のガラス電極基板で構成される空間 (約 0.1mm) に、Ne を主体とする希ガスを数百 Torr 封入し、希ガスのプラズマ放電に伴うマトリックス電極交点での発光を利用したディスプレイ。色は赤橙色である。多色化の研究も進められている。(日本化薬㈱ 松永代作)

E・L ディスプレイ

硫化亜鉛などの母体材料に発光中心として Mn (黄橙色)、Cu (赤)、 TbF_3 (緑色) などを添加した蛍光体発光層に電圧を印加して発光する現象を利用したディスプレイ。現在は蛍光体薄膜 (ZnS:Mn) を誘電体層を介して電極間にはさんだ三層構造に、交流電圧を印加し動作させる交流形薄膜 ELD が一般的である。蛍光体層と誘電体層の界面に蓄積される電子に基づくメモリ機能があるのが特徴。(日本化薬㈱ 松永代作)