テーマ資料

UDC 668. 8:547. 97

(色材, 54 [5] 277-286. 1981)

色素化学の新しい展開

黒 木 宣 彦*

1. 色素とは

色素とは可視部に吸収を有する化合物であり、有機と無機の色素が考えられるが、ここでは有機色素のみを扱う。

色素のうち繊維その他の基質に水その他の媒体から染めつくことのできる物質が染料 (dyestuff) である。染色性のない有色物質が顔料 (pigment) である。顔料に対しては、水その他の普通の溶剤に不溶な有色物質という定義もある。一般には色素と染料の区別は明確でない。

2. 合成染料, 天然染料

2.1 合成染料の発展の歴史

主な合成染料の発展を年代順に示すと表-1 のようである¹⁾。

Perkin はアニリンからキニーネを作ろうとして偶然に紫色の塩基性染料モープをえた (以下構造式にアンダー

ーラインを付したものは天然物, アンダーラインのないものは純合成品, 波形アンダーラインを付したものは天然品を模してえた合成品を示す)。

Gries によるアゾカップリング反応の発見は, 今日の市販合成染料の半分を占めるアゾ染料の基礎反応を見いだしたものとして重要である。

赤色天然染料として西洋あかね草からえられるアリザリンの構造は, Graebe, Liebermann によって, 1,2-

ジヒドロキシアントラキノンであることがわかり合成が行なわれた。

青色天然染料インジゴの全合成が von Baeyer によって完成されたのは 1878 年であるが, 工業的合成法に成功したのは 1890 年 (K. Heumann, BASF) である。

最初の直接染料コンゴレッドは 1884 年に発明された。これは天然染料の模倣によらない染料である。

インジゴを模して 2-アミノアントラキノンからアルカリ融解により青色バット染料インダントロン (スレン

表-1 合成染料の歴史

1856年	W. H. Perkin により最初の合成染料モープ発明
1864年	カップリング反応の発見-アゾ染料 (P. Gries)
1865年	ベンゼンの構造 (A. Kékulé)
1868年	アリザリン合成 (C. Graebe, C. Liebermann)
1878年	インジゴ全合成 (A. V. Baeyer)
1884年	最初の直接染料, コンゴレッド発明 (P. Böttiger)
1901年	最初のインダントロン染料, スレンブルー-RS (R. Bohn)
1911~12年	ナフトール AS (Griesheim-Elektron)
1920年	緑色スレン染料, カレドンジェードグリーン (Scottish Dyes Ltd.)
1927年	最初の分散染料, セリトンファストエロー G (IG)
1929年	ケイ光増白剤の発明 (P. Krais)
1932年	フタロシアニンの構造決定 (R. P. Linstead)
1956年	最初の木綿用反応染料, プロシオン染料 (ICI)

昭和 56. 1. 19 受理

New Development of Colorant Chemistry
Nobuhiko KUROKI

* 大阪府立大学

大阪府堺市百舌鳥梅町 4 丁 (〒591)

ブルー RS) がえられた。アントラキノン系バット染料のはじまりである (1901)。

スレン染料はほとんど旧 IG 系の会社で発展したが、緑色のスレン染料のみはイギリスで合成された。カレドンジエードグリーンである。

1932 年には堅ろうな青色顔料, 金属フタロシアニンの構造が Linstead 氏によって決定された。

2.2 合成染料の分類

繊維用染料として発展してきた合成染料は染色性のほか, 各種堅ろう度のすぐれたもののみが生き残り, かつてはかなり生産されたものでも今日では全くかえりみられなくなったものがある。しかし, 繊維用以外の用途を考えると過去に発表されたすべての合成色素を見直して

みる必要がある。このため古い Fierz-Divid の教科書 (1926)²⁾ を中心に Venkataraman の書³⁾ (1952) で補った分類を行なうと, つぎのようである。

1. ニトロ-およびニトロソ染料
2. スチルベン染料
3. ピラゾロン染料
4. チアゾール染料
5. アゾ染料
6. カルボニウム染料 (ジ-およびトリフェニルメタンのキノイド染料)
7. キノアニル, インドフェノール, インドアニリンおよびインダミン
8. アジン染料
9. 酸化染料 (アニリンブラックなど)
10. オキサジン染料
11. チアジン染料
12. アクリジン染料
13. 硫化染料
14. ピリジン-およびキノリン染料
15. インジゴ染料
16. アントラキノン染料
17. ベンゾフェノン, ベンゾキノン, ナフトキノン染料
18. フタロシアニン染料
19. シアニン染料
20. ケイ光増白染料
21. 反応染料

1976 年 1 月までに Colour Index および CI Additions and Amendments にのせられた染料は表-2 のようである。

表-2 CI および CIAA 記載の染料

染料タイプ	黄	橙	赤	紫	青	緑	茶	黒	計
酸性	172	126	273	84	233	79	280	298	1,545
塩基	63	41	87	44	108	13	11	7	374
直接	113	73	161	51	184	62	135	107	886
分散	157	115	245	68	251	3	18	19	876
媒染	35	22	42	26	35	21	49	55	285
ピグメント	93	39	158	32	30	16	12	7	387
反応	117	81	160	31	154	18	26	33	620
溶剤	114	68	153	29	102	18	37	34	555
硫化	12	4	10	4	15	29	57	13	144
バット	29	19	39	16	41	31	46	37	258
									5,930

2.3 天然色素⁵⁾

動物と植物の体内に含まれる色素のうち、おもなものは次のようである（構造は省略）。

1. カロチン類—例： β -カロチン
2. フラボン類
フラボン, カルコン, アントシアニン
3. キノン類
ポリポール酸, シコニン, カルミン酸
4. その他
キサントン類
フラビリウムアンヒドロ塩基（ブラシレイン, ヘマティン）
ペタシアニン
血液色素-ポルフィリン
クロロフィル
フェナジン
インドール誘導体

3. 色素の各種用途

色素は表-3 のように色を有することを利用する用途が多いのは当然であるが、色をもつこと以外の物理的および化学的性質を利用する用途も多くなりつつある。

3.1 色を有することの利用

3.1.1 染料

繊維用染料としては表-2 のように約 6,000 の染料が

表-3 色素の用途

色を有することを利用	染料	
	顔料	増感色素
	写真用色素	減感色素
	金属着色用色素	カラー写真用カップラー
	文具用色素	インスタントカラー
	複写用色素	ジアゾ感光紙用色素
	食用色素	感圧色素
	化粧用色素	感熱色素
	ヘアダイ	
	生物学用色素	
	環境プロープ	指示薬
		ケイ光プロープ
物理的性質および利用	色素レーザー	ダイプロープ
	色素半導体	
	液晶	
	ホトトロピーの利用	
	染料の電極反応	
	燃料電池の触媒	
	生化学的活性の利用	医薬 農薬

市販されている。Colour Index では染料は酸性、直接、バット、分散などの 19 の部属があるが、食用および皮革用染料の部属もあるので 16 種である。

染色基質による分類ではつぎの 8 種に分けられる。

a. 繊維用染料

動物繊維用 植物繊維用 半合成繊維用 純合成繊維用 混紡, 混織用

b. なめし皮用染料

c. 紙用染料

d. 食品用染料

e. プラスチック用染料

f. 油脂, ロウ, 液体燃料用染料

g. ペイント用染料

h. その他

繊維用染料としては木綿用, 羊毛用, ナイロン用, アクリル繊維（カチオン可染）用, ポリエステル繊維用が主なものである。最近の進歩としては木綿用では反応染料の発明, ポリエステル繊維用分散染料の発明が挙げられるが、これらについては紙数の関係で省略する。

先にあげたように繊維用染料は堅ろう度によって淘汰されてきたが、新染法の発明で捨てられていたというよりははじめからかえりみられなかった染料の見直しが行なわれた例がある。それは熱転写捺染用染料である。

非イオン染料の印刷インキを紙に印刷した転写紙と布を合わせて転写機に送りこみ、200°C 前後で 15~45 秒間加圧加熱することにより紙より布へ染料が転写されることを利用する乾式捺染法がかなり盛んになっている。これは非イオン染料の昇華性を利用するもので、使用されるのは昇華性分散染料である。布は主としてポリエステル繊維, ナイロン, トリアセートなどの合成繊維が使われる。従来のポリエステル用分散染料は昇華堅ろう度の高いものが要求されたが、熱転写用には昇華性のものが良いわけで、今までかえりみられなかったもののみなおしが行なわれている。

3.1.2 顔料

有機顔料としてはアゾ化合物が最もよく作られているが、堅ろう度はあまりよくない。青色顔料としては銅フタロシアニン, 赤色顔料としては線状キナクリドンが堅ろう度のすぐれた顔料として市販されている。しかし、

黄色系顔料中にはいまだフタロシアニン, キナクリドン

に匹敵するものが出ていない。このなかで有望なものはキノフタロン誘導体の中にみられる。たとえばポリクロロ体(バイエル), テトラプロモ体(三菱化成)がしられる⁶⁾。

3.1.3 写真用色素

(a) 増感色素

写真乳剤は青色部分しか感光しないが, ある種の色素の添加により感光性が赤色ないし赤外部まで拡張される。このような増感色素としてはシアニン染料, オキソノールおよびメロシアニン染料, スチリル染料などがある。

(i) シアニン色素

含窒素ヘテロ環をもつポリメチンカチオン色素がシアニン色素であるが, 一般にメチン鎖が長くなるほど吸収極大が長波長側へずれ, 増感スペクトルも吸収極大よりさらに長波長側に拡大される。

(ii) オキソノールおよびメロシアニン色素

ポリメチンアニオン色素がオキソノール, ポリメチン中性色素がメロシアニン色素である。

ケトメチレン化合物(オキソノール)

含窒素ヘテロ環とケトメチレン化合物をメチレン鎖で結合した(A)はメロシアニン色素である。

(iii) スチリル染料, その他

例(B)

(b) 減感色素

写真乳剤の感光性を低下させる色素としてつぎのようなものがしられる。

(i) フェノサフラニン

(ii) アザシアニン色素

シアニンのメチン基をアザ基でおきかえた次の化合物は減感作用がある。

(iii) スチリル色素

(iv) アントラキノンジスルホン酸

アントラキノ-1,7-ジスルホン酸(ビナバイズ)は減感作用がある。

(c) カラー写真用カップラー 6⁹⁾

カラー写真は被写体の色を3原色に分解し, これを別々にそれぞれの強度に応じて記録し, えられた部分的な色像を再び一つの総合的な像にまとめるもので3色分解は青, 緑, 赤の光にそれぞれ感光する三つの異なったハロゲン化銀の層を用いて行なわれ, 減色混合の原理によるものである。青色感光層は黄色色素, 緑色感光層はマゼンタ色素, 赤色感光層はシアン色素を生成する。感光されたハロゲン化銀によって現像薬ジアルキル-p-フェニレンジアミンが酸化され各感光層中に混合された黄色, マゼンタおよびシアンカップラーと酸化カップリング反応し色素を生成する(内式)。カラーカップラーを現像浴に混ぜる方式(外式)もある。

アザメチンあるいはインドアニリンを酸化カップリングにより生成するカップラーの例を示すと下記のような。

黄色カップラー

シアンカップラー

マゼンタカップラー
(X=ハロゲン, CN)3.1.4 陽極酸化アルミニウム用色素⁷⁾

アルミニウムを酸性浴で陽極酸化すると、表面に多数の孔を有するアルミナ膜が生成する。皮膜はアニオン染料で着色される。封孔処理（沸騰水、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、ホウ酸水溶液処理）によって堅ろう度が向上する。アニオン染料としては酸性、媒染染料が最もよく用いられるが直接染料も使われる。

3.1.5 文具用色素

(a) 絵具, クレヨン

水彩, 油絵具用およびびクレヨン, パス用の色素としては無機および有機顔料中, 鮮明, 堅ろうなものが用いられている。

(b) 文具インキ

水性と油性インキがある。水性インキでは筆記用タンニン酸鉄系インキを除き色素としては染料（酸性, 塩基性, 直接染料）を用いたものと, 顔料を用いたものがある。油性インキにも染料（溶剤染料）を用いたものと顔料を用いたものがある。

3.1.6 複写用色素

(a) ジアゾ感光紙用色素

ジアゾ感光紙はジアゾ化合物を紙に塗りジアゾ化合物の光分解性とカップリング成分とのアゾカップリング反応性を利用して, 透明な紙に書かれた文字などの模様の複写をうるものである。たとえば, ジメチル-*p*-フェニレンジアミンにおける反応はつぎのようである。

青

(b) 感圧・感熱色素

上葉紙の底部には溶剤にとしたロイコ色素のマイクロカプセルが塗っており, 下葉紙の上部には顕色剤が塗ってあるとき, 上下葉紙を合わせて字を書くかタイプすると筆圧あるいはタイプ圧でカプセルが破れロイコ色素と顕色剤の接触により発色することを利用するもので, 多くのロイコ色素が利用されている。フタリド系, フルオラン系のものが多い。

クリスタルバイオレットラクトン(無色)

青

感熱紙はロイコ色素と発色剤をバインダーとともに紙に塗布したもので, 加熱により発色する。感熱色素は感圧色素と同じものが使われている。

3.1.7 食用色素

わが国では法定上赤色 2 号, 3 号, 102 号, 105 号, 106 号, 黄色 4 号, 5 号, 緑色 3 号, 青色 1 号, 2 号のみが許可されている。いずれも水溶性の高い酸性染料である。

3.1.8 化粧品用色素

アメリカでは FD & C, D & C および Ext. D & C カラーが化粧品用であるが, わが国では禁止されているものが多い。すべての医薬品, 医薬部外品, 化粧品に使用できるⅠ類, 外用医薬, 外用医薬部外品, 化粧品に使用できるⅡ類, 粘膜に使用することがない外用医薬品, 外用医薬部外品, 化粧品に使用できるⅢ類に分類されている。Ⅰ類は 3.1.7 の食用色素, Ⅱ類は酸性染料, レーキ顔料, 溶剤染料, パット染料 (47 種) が含まれている。Ⅲ類中には酸性染料, レーキ顔料, 溶剤染料 (25 種) が許可されている (昭 50 年 7 月 1 日現在)。しかし, このような法定色素も催奇性, 発ガン性の疑いのあるものは使用が自粛されている。

3.1.9 ヘヤダイ¹²⁾

毛髪の色には酸化染料が多く用いられるが, 金属キレート染料, 毛髪に対する直接染料も使われている。

(a) 酸化ヘヤダイ

酸化剤と併用して毛髪上で色素を生成するもので、*p*-フェニレンジアミン(暗かっ色), カテコール(暗灰), 3,4-ジアミノトルエン(ブロンド)などがある。カップラーと併用することも多い。例:*p*-アミノジフェニルアミン+*m*-アミノフェノール(ブルーブラック)。

(b) 自動酸化ヘヤダイ

空気中の酸素で酸化発色されるタイプのもので、トリ-およびテトラ置換ベンゼン誘導体が多いが、トリ置換ナフタレン、キノリン、ピリジン誘導体も知られている。

例:1-ジメチルアミノ-2-アミノ-4-ヒドロキシベンゼン(灰), 1-アミノ-2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノベンゼン(青), 1,2,3-トリヒドロキシ-5-アミノベンゼン(茶)。

(c) 金属キレート染料

金属イオンとキレートすることにより発色することを利用するものである。たとえば、ジチオオキサミド(1)は Ni^{2+} で青, Cu^{2+} で灰緑, Co^{2+} でオレンジ茶に発色する。2,2'-ジピリジル(2)は Fe^{+3} で赤色に発色する。

(d) 毛髪用直接染料

ニトロベンゼン誘導体(例3), アントラキノン誘導

体(例4), ナフトキノ誘導体(例5), アゾ染料(例6)は直接毛髪に染着性をもっている。

3.1.10 環境プローブとしての色素

環境の状況を知るために色素が使用される。

(a) 指示薬⁹⁾

(i) pH 指示薬

環境の pH の変化による変色を利用する pH 指示薬が中和滴定指示薬として用いられている。

2, 3 の例を示すと次のようである。

メタニルエロー

メチルオレンジ

フェノールフタレイン 無色 8~10.0 赤, ~11 無色

(ii) 中和滴定用ケイ光指示薬

変色域

サリチル酸 オレンジ 2.5~4.0 青

α -ナフチルアミン オレンジ 3.4~4.8 紫

3,6-ジヒドロキシフタル酸 青 5.8~8.2 紫

(iii) 沈殿滴定用吸着指示薬

滴定しようとするイオンを〔 〕内のイオンで滴定すると沈殿を生ずる際、指示薬色素が共存すると溶液の変色がおこる。

指示薬	変色	適用範囲
ローダミン 6 G	桃→紫	$\text{Ag}^+[\text{Br}^-]$
ブロムフェノールブルー	黄味緑→緑味青	$\text{Cl}^-, \text{Cl}^- + \text{I}^- [\text{Ag}^+]$

(iv) 酸化-還元指示薬

酸化-還元滴定において当量点付近で酸化ポテンシャルが急変し、明確な色変化をする色素が指示薬として用いられる。三例を示すとつぎのようである。

	酸化形	還元形	pH=0 のみかけの電位 (Volt)
N-フェニルアントラニル酸	紫赤	無色	0.89
1,10-フェナントロリン	淡青	赤	1.06
Fe(II)サルフェート (7)	青	無色	0.52

表-4 ハメット塩基性指示薬色素

化 合 物	酸 性 度		色	
	H ₀	Wt % H ₂ SO ₄	酸 性	塩 基 性
ニュートラルレッド	6.8	8×10 ⁻⁸	赤	黄
ブロムチモールブルー	6.8	8×10 ⁻⁸	黄	青
p-エトキシクリソジン	5.0	—	赤	黄
ブロムクレゾールグリーン	4.6	—	黄	緑
フェニルアゾナフチルアミン	4.0	5×10 ⁻⁵	赤	茶 黄
ベンゼンジメチルアミン	3.3	3×10 ⁻⁴	赤	オレンジ
2-アミノ-5-アゾトルエン	2.0	5×10 ⁻³	赤	黄
ベンゼンアゾフェニルアミン	1.5	2×10 ⁻²	紫	茶 黄
4-ジメチルアミノアゾナフタレン	1.2	3×10 ⁻²	紫	黄
クリスタルバイオレット	0.8	0.1	黄	青
ブロムチモールブルー	-1.5	—	赤	茶
シンナマルアセトン	-3.0	48	レンガ赤	オレンジ
ブロムクレゾールグリーン	-3.7	—	赤	茶
ベンザルアセトン	-5.6	71	黄	無 色
アントラキノ	-8.2	90	淡 黄	無 色

(b) 固体表面の酸性度プローブ⁹⁾

固体表面の酸性度を非水溶媒から吸着された塩基性指示薬の色によって測る方法がある。これは、固体表面の酸性度は吸着された中性塩基がその共役酸にかえられる能力であるハメットの酸性関数 H₀ が表面の酸性度に適用されるものである。表-4 は、この方法に用いられる一連の塩基性色素を示した。H₀ の小さいものほど弱塩基であるから塩基を共役酸に変えることにより強酸を要する。紫外分光光度計を使えば無色の化合物も指示薬として用いられる。

(c) ケイ光プローブ¹⁰⁾

ケイ光物質のケイ光が測定される環境によって鋭敏に変化することを利用して、環境指示薬として用いられる。タン白質その他の高分子と非共有相互作用によりそのケイ光が変化する小分子として ANS, TNS, DANS, スチルベン誘導体などが環境指示薬として用いられている。しかし、これらの指示薬は特有の疎水領域にしか適用できない。

これらに対し 4-メチル-7-置換アミノクマリン (8) は環境の極性とケイ光強度の間に相関関係があることがわ

かった¹¹⁾ので、ケイ光物質との相互作用が行なわれている環境の極性を知ることができる。

(d) ダイプローブ¹³⁾

表面活性アゾおよびスチルベン染料 (9), (10), (11) および (12), (13), (14) で単分子膜を作り、表面圧-表面積測定と同時に分光的方法により膜状態をより明確にできる。

表-5 有機色素の半導体性 (河口)

物質	σ_0 ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ϵ (eV)
ベリレン	10^{-1}	0.98
ビオラントレン	10^{-7}	0.43
イソビオラントレン	10^{-7}	0.41
ピラントレン	10^{-7}	0.54
ビオラントロン	10^{-4}	0.85
イソビオラントロン	10^{-3}	0.38
ピラントロン	3×10^{-7}	0.54
インダントロン	10^{-10}	0.32
銅フタロシアニン	10^{-4}	1.3

($\sigma = \sigma_0 \exp(-\epsilon/kT)$) σ_0 は定数, ϵ = 活性化エネルギー)

3.2 物理的性質を利用するもの

3.2.1 色素レーザー用色素

強い励起光を(レーザー)色素に照射し基底状態と第1励起状態の粒子の分布の反転を生ぜしめ, 光共振器により誘導放出を起こさせるとレーザー発振が行なわれる。レーザー色素としては

シアニン染料
キサンテン系染料
オキサジン染料
クマリン誘導体
アクリジン染料
アクリドン染料
キノリン染料

などが知られている。各化合物特有の発振波長域があるので, 化合物を変えることにより波長が可変である。また同一化合物でも溶剤を変えたり, 濃度を変えることによって波長可変である。

3.2.2 色素の半導体性の利用¹⁵⁾

有機色素は, π -電子系化合物であるので, 半導体領域の導電率 ($10^{-8} < \sigma < 10^3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) を示している(表-5)。

工業的応用としては, (1) 光導電度の熱活性エネルギーと日光堅ろう度との間に関連があることが, トリフェニルメタン染料で調べられ一般染料への適用性が目下調べられている。(2) ZnOエレクトロファックス系における色素増感。(3) 色素導電度と触媒の活性度との関係。(4) 暗導電性を利用して整流器, マイクロ波発生器, サーミスター, ガス検出器への利用が考えられている。また光導電性を利用するものとして光レジスト器, 光起電装置, ビジコン, 分光増感検出器, レプログラフィーなどが考えられている。

3.2.3 液晶としての応用¹⁷⁾

長くかなり硬い(棒状)有機固体は加熱によって等方

表-6 カラーディスプレイに用いられる染料

染料	λ_{max}	色	S	ディスプレイ寿命
A	508	オレンジ赤	0.7	>15,000時間
B	594	青	0.7	4,000 "
C	505	オレンジ	0.75	>15,500 "
D	556	紫	0.69	—

性液状になる前に, 数度あるいは数十度にわたり液晶状態になるから, このような形状をもつアゾメチン化合物(8)あるいはアゾキシ化合物(9)がネマチック液晶として注目されたが, 今日では安定性が低いため用いられていない。

今日ではカラーディスプレイ用の染料としてコレステリックネマチック液晶に混合する染料が実用化されている。この用途の染料は二色性染料であり, 実用化されているものはアゾ系(モノアゾ, ジスアゾ)およびアニリノアントラキノン染料である。スイッチのオンオフ時のコントラストがよいものが求められている。オーダーパラメーター S^* が 0.6 以上が望まれている。二, 三の例を示すと表-6 のようである。

アゾ染料はオレンジ, 赤系では堅ろうなものがえられているが, 青色系は不満足でアントラキノン系が有望である。

3.3 化学的性質を利用するもの

3.3.1 電極で励起された色素の反応

$$S = \frac{A_{//} - A_{\perp}}{A_{//} + 2A_{\perp}}$$

(フィルムに平行な偏光の吸光度 $A_{//}$)
(フィルムに垂直な偏光の吸光度 $A_{\perp}$)

完全に並んだネマチックは $S=1$, 等方液体は $S=0$

電極で励起された色素の反応を解明することにより色素増感, 分光増感, 半導体触媒などの機構を知ることができるが, この項については文献の紹介¹⁸⁾にとめておく。

3.3.2 燃料電池の触媒としての色素¹⁹⁾

燃料電池は電気化学反応を利用して燃料を供給しながら, 酸化過程のエネルギーを電気エネルギーに変換する装置である。負極に燃料を正極に酸素など酸化力に富む物質を補給する一方, 反応生成物を除去してゆかねばならない。低温で作動するための電極触媒としては, 負極における燃料の酸化と同時に正極における酸素の還元をも促進するものが必要である。目下最も活性, 長寿命の信頼性の高い電極触媒は正負両極とも白金黒であるが, 高価であり資源的にも限度があるので代替触媒が望まれている²⁰⁾。

多くの色素が酸素還元触媒となることがわかっているが, 負極反応の触媒となるものは今までのところ一つしかいられていない。これらの色素はすべて N_4 -キレートである。鉄フタロシアニンポリマー, コバルトフタロシアニンポリマーなどがかなりの活性をもっている。フタロシアニンのベンゼン環の代りに, ピリジン環を有するテトラピリジノテトラアザポルフィリンも白金触媒と同程度の活性を有する。しかし, まだ研究段階である。

3.3.3 医薬²¹⁾

キニーネ (医薬) を合成しようとしてはじまった合成染料は生体も染められるところから薬効が信じられ, 古くから医薬への応用が試みられた。化学療法のはじまりも, 染料であったプロントジルといわれる赤色のスルファミン剤 (後に体内でアゾ化合物が加水分解して生ずるスルファミンが有効であることがわかった) であったが, 今日では色素は外用薬としてのみ用いられている。

(a) アゾ化合物, ジアゾアミノ化合物

ジアセチル-4-アミノアゾトルエン (ペリフェルミン) は皮膚形成薬であり, ベンゼンアゾピリジニウム体 (10) は *E. coli* の禁止剤, 尿道消毒剤である。

4,4'-ジアミジノジアゾアミノベンゼン (ペレニル, Hö) (11) は家畜用トリパノゾーマである。

(b) フタレイン類

フェノールフタレインは下剤に使われる。

(c) 塩基性染料

トリフェニルメタン, アクリジン, チアジン系の多くの塩基性染料が殺菌性をもっており, 今日でも外傷薬に使われるものがある。

アクリフラビン, アクリノールは防腐力大きく外傷薬として, アクリゾルシンは抗菌剤として有用である。アクリゾルシンは 9-アミノアクリジンの 4-ヘキシルレゾルシン塩である。

抗マラリヤ剤として第二次大戦中多用されたアテプリンもアクリジン誘導体であるが, 今日ではより毒性の少ないより有効な薬に代えられている。

(d) シアニン色素

ピロールシアニンである Pyrvinium は駆虫薬として用いられている。

メロシアン色素 (12), アザスチル色素 (13) ともに制ガン活性がある。

感光色素はアレルギー性疾患, 口内炎, 凍傷, リウマチ, 神経痛, 肌あれ, しもやけ, 円形脱毛症, 水虫に効

果があるという。

(e) アジン, オキサジン, チアジン系色素

フェナジン類は抗酸菌活性の多いが, その中で有望なものの一つは (14) である。人間の結核には効かないが, らい病には有効であるという。ベンゾフェノキサジン類の中にも抗酸菌活性のすぐれたものがある (15)。しかし, 副作用の臨床実験は行なわれていない。

メチレンブルー (チアジン染料) は弱い抗マラリア活性がある。また精神安定剤中にはフェノチアジン環をもつものが多く重要である。

(f) ベンゾジアゼピノン

クロルジアゼポキンド (16), ジアゼパム (17) などのすぐれた緩和剤は染料ではない。しかし, これらの発明者である Sternbach によると²²⁾, ベンゾヘプトキンジアジン (18) の研究で染料をえようとしたことから始まっている。医薬をえんとしたモープが得られたのと反対に染料を得ようとしてすぐれた精神安定剤が得られたわけである。

(ただし (18) は研究の途中でキナゾリン 3-オキシド (19) であることがわかっている。)

参考文献

- 1) Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 7 Bd., p.144, 1956.
- 2) H. E. Fierz-David: "Künstliche Organische Farbstoffe", J. Springer, 1926.
- 3) K. Venkataraman: "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol.1, 2, Academic Press, 1952.
- 4) K. Venkataraman: "The Analytical Chemistry of Synthetic Dyes", J. Wiley Interscience, 1977.
- 5) 服部静夫, 下郡山正巳: 「生体色素」, 朝倉書店, 1974.
- 6) 小川, 阿河, 北尾, 木下: 「有機工業化学」第5版, p.142, 朝倉書店, 1980.
- 6a) J. R. Thirtle: *Chemtech*, 1979, 25.
- 7) C. H. Giles: *Rev. of Progress in Coloration*, 5, 49 (1974)
- 8) Vogel's: Textbook of Quantitative Inorg. Analysis, 4th Ed., p.240~296, Longman, 1978.
- 9) D. Atkinson, G. Curthoys: *Chem. Soc. Rev.*, 8, 475 (1979)
- 10) *Eastman Organic Chemical Bulletin*, 48, No. 2, 1~6 (1974)
- 11) 安倍郁夫, 古賀城一, 黒木宣彦: 日化, 1744 (1974)
- 12) J. F. Corbett: Venkataraman 編, "The Chem. of Synthetic Dyes" Vol.5, p.475~534, Academic Press, 1974.
- 13) J. Heesemann: *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2167, 2176 (1980)
- 14) F. P. Schäffer: "Phys. and Chemical Applications in Dyestuffs" p.1~30, J. Springer, 1976.
- 15) H. Meyer: 前出書, p.85~131, J. Springer, 1976.
- 16) 河口武夫: 「半導体の化学」, p.127 丸善, 1962.
- 17) G. W. Gray: *Chimia*, 34, 47 (1980).
- 18) H. Gerischer, F. Willig: 文献 14) の書, p.31.
- 19) H. Jahnke, M. Schönborn: 文献 14) の書, p.133.
- 20) 高村 勉, 城上 保: エネルギー変換および燃料の化学, p.103, 東大出版, 1976.
- 21) E. Gurr: "Synthetic Dyes in Biology, Medicine and Chemistry", Academic Press, 1971.
E. Gurr, N. Anand, M. K. Unni, N. R. Ayyangar: "The Chem. of Syn. Dyes" Vol.7, p.278, Academic Press, 1974.
- 22) L. H. Sternbach: *Chemtech*, 1979, 686~693.