

# 蛍光増白剤の光退色 (その1)<sup>1)</sup>

—モデル化合物の合成とその光退色—

織田 博 則 ・ 青 木 稔

## Photofading of Fluorescent Whitening Agents (Part 1)

— The Synthesis of the Model Compound and  
the Photofading of it in Solution —

H. ODA and M. AOKI

*Trans*-4,4'-dinitrostilbene was synthesized from p-nitrobenzyl chloride or p-nitrotoluene by Walden's or Russel's method. *Trans*-4,4'-diaminostilbene was obtained by the reduction of *trans*-4,4'-dinitrostilbene with Tin or Tin (II) chloride and hydrochloric acid by Calvin's or Albert's method. *Trans*-4,4'-bisacetoamidostilbene (*trans*-BAAS) was synthesized by the acetylation of *trans*-4,4'-diaminostilbene with the mixture of acetic anhydride and acetic acid (1 : 1). The photofading of *trans*-BAAS in solution was examined by spectrophotometry. This photofading was accelerated in the presence of sensitizer of singlet oxygen, e.g. Rose Bengal (RB). In irradiation of filtered ( $\lambda > 420\text{nm}$ ) light, the photofading was not observed, but by addition of RB, that fading was observed and was accelerated in the solvents which have long life time of singlet oxygen. It is suggested that the photofading of *trans*-BAAS in solution may be due to a selfsensitized photo-oxidation involving singlet oxygen.

### 1. 緒 言

染料の光退色過程は染料の化学構造のみならず、染料の染着状態、基質の性質、外的条件、共存物質の性質など多くの因子によって決定される非常に複雑な系であるとされている。それは多くの光退色過程が競争的に起こるからであり、それぞれの過程が退色過程に寄与する程度、つまりどの反応因子が特に優先するかはその状態における諸条件によって異なり、光退色機構を決定するものと思われる。染料の化学構造と日光堅牢度との関係については以前から多くの経験的事実が集積されている。以前我々もキノフタロン系染料<sup>2)</sup>についてその研究を進め、日光堅牢度向上のためには3'-位への水酸基の導入のほかに8'-位へのプロトン受容性基の導入が有効であることを見いだした。しかしその退色機構についてはいまなお不明な点が多く、最近蔵本<sup>3)</sup>らによりその基本骨格の有機溶媒中での光退色機構が明らかにされたにすぎない。また同様な事はアゾ系、アントラキノン系染料あるいはスチルベンおよびクマリン等の蛍光染料についてもみられるが、ほとんどその退色機構は明らかにされていない。

そこで我々は現在木綿や羊毛等の蛍光増白剤として知られているスチルベン系蛍光染料の光退色機構を明らかにすべく次のような研究を行なった。すなわち、4,4'-ジアミノスチルベン-

2,2'-ジスルホン酸 (DAS) を母体とする蛍光染料の光退色は数多くの人々によって研究され、その退色はトランス-シス光異性化と二量体の寄与が明らかにされている。しかしその異性化が平衡状態に達した後の長期露光に際しての光化学変化はあまり知られていない。松尾<sup>4)</sup>らは4,4'-ビストリアジニルアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸誘導体の光退色挙動を追跡し、シス体に富むトランス-シス平衡混合物の確認と、さらに長期露光に際しては、これら平衡混合物の分解生成物と思われる $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ および有機酸残基を確認している。また、B. Milligan<sup>5)</sup>らはDASのビスアセトアミド誘導体のトランス体の水溶液中での光化学変化を検討し、露光生成物としてシス体の他に、酸化開裂生成物である対応するアルデヒドおよびカルボン酸、さらには還元生成物である対応するビベンジル誘導体を確認している。またA. Mustafa<sup>6)</sup>はスチルベンのベンゼン溶液中においては二量体が生成することを報告している。

ところで染料の光退色に関する研究において最大の問題点は染料分子の構造の複雑さにある。すなわち、これら染料の複雑さのために種々の一次光反応に続き、二次反応が起こり、その退色機構の追求を困難にしているように思われる。そこで本報ではこの問題点を解決するためDASからスルホン酸基を除いた4,4'-ビスアセトアミドスチルベン (BAAS) をそのスチルベン系蛍光染料のモデル化合物として選び、その化合物の合成と、さらにその光退色挙動、特にローズベンガル (RB)、メチレンブルー (MB) 等の光増感剤添加時における挙動について検討考察を試みた。

## 2. 実 験

*trans*-4,4'-ジニトロスチルベン、*trans*-4,4'-ジアミノスチルベンおよび *trans*-4,4'-ビスアセトアミドスチルベンの合成はすべて直射日光を避け、着色合成樹脂板で囲んだ場所で行ない、光照射と経時変化の測定については試料に対して光化学的に安全な光源の下で *trans*-BAAS の  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  の各種溶液300mlに空气中、室温で高圧水銀灯 (ウシオ電気KK製、UM-102, 100 W) を使用し、パイレックスガラス冷却管を通して内部照射を行なった。またフィルター光使用の場合にはパイレックスガラス冷却管中に水のかわりに10%亜硝酸ナトリウム水溶液を氷で冷却しながらマグネットポンプ (イワキKK製、MD-10型) により循環させて行なった。照射中はマグネティックスターラーで反応液をよくかきまぜ一定時間ごとに反応液を1ml宛分取し、5倍に稀釈後UV-スペクトル (日立自記分光光度計、120型) を測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 *trans*-4,4'-ジニトロスチルベンの合成

#### 3.1.1 Walden, Kermbaum法<sup>7)</sup>による合成

25gのp-ニトロベンジルクロライドを80mlのエタノールに加熱溶解し、冷却後9gの水酸化カリウムと水8mlを含むエタノール水38mlをその溶液中に約2時間を要し、ゆっくりと滴下した。その後5時間かきまぜ、溶液を冷却し結晶を吸引濾過し、熱水、熱エタノール水で順次よく洗浄し、室温で減圧乾燥し、黄色結晶粉末7.2gを得た。p-ニトロベンジルクロライドに対する収率37%、この黄色結晶粉末を氷酢酸より再結晶し、続いてニトロベンゼンより再結晶を行ない黄色針状晶3gを得た。mp. 286~7°C (lit.<sup>7)</sup> mp. 280~5°C)。

#### 3.1.2 G. A. Russel法<sup>8)</sup>による合成

8gのp-ニトロトルエンを20mlのエタノールに加熱溶解した上、液温を40°Cまで冷却後、33%メタノール性カリ150mlを、酸素を吹き込みつつ約2時間にわたって徐々に添加する。そ

の後酸素を吹き込みつつ徐々に液温を50℃まで昇温し、約5時間反応溶液をかきまぜた。反応生成物を吸引濾過し、メタノールで洗浄後これを1ℓの熱水中に投じてよくかきまぜ、付着している水酸化カリウムを除去した。これを再び吸引濾過し、稀酢酸、水、ついで少量のメタノールで洗浄後減圧乾燥し、赤色結晶粉末7gを得た。p-ニトロトルエンに対する収率88%、さらにニトロベンゼンより再結晶し橙色針状晶3gを得た。mp. 302℃ (lit.<sup>8)</sup> mp. 304~5℃).

### 3.2 *trans*-4,4'-ジアミノスチルベンの合成

#### 3.2.1 M. Calvin法<sup>9)</sup>による合成

3.5gの*trans*-4,4'-ジニトロスチルベンをエタノール276mlに溶解し、加熱、沸騰後スズ末12gを加え、0.5N-塩酸212mlを徐々に滴下、その後スチームバス上で8時間反応溶液を加熱して濾過、濾液を1N-水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ性とし、析出沈殿を濾取、数回水洗し、減圧乾燥して黄色結晶粉末0.7gを得た。*trans*-4,4'-ジニトロスチルベンに対する収率26%。さらにエタノールより再結晶し、淡黄色針状晶0.5gを得た。mp. 220℃ (lit.<sup>9)</sup> mp. 227~8℃).

#### 3.2.2 A. Albert法<sup>10)</sup>による合成

塩化第一スズ67gを濃塩酸67mlに溶解した溶液を10gの*trans*-4,4'-ジニトロスチルベン中に加え、スチームバス中で2時間加熱し、その後反応液を一昼夜冷蔵庫に放置し、析出沈殿を濾取し、その沈殿を沸騰水に溶解し、沸騰時に濾過、濾液を約5分間沸騰させた後pH11になるまで水酸化ナトリウム水溶液を加え、30分間スチームバス上で加熱後沈殿を濾取、水洗、減圧乾燥し黄色沈殿3gを得た。*trans*-4,4'-ジニトロスチルベンからの収率39%。エタノールより再結晶し、淡色針状晶1.4gを得た。mp. 225℃ (lit.<sup>10)</sup> mp. 225~6℃).

以上の結果より、*trans*-4,4'-ジニトロスチルベンの合成においてはWaldenらの方法とG. A. Russelらの方法の2種を試みたが前者の場合にはその収率は37%と後者の88%に比べかなり低く、また融点も低い。この融点の低い理由についてはまだ明らかではないが、P, P'-ジニトロビベンジルの融点が179~80℃<sup>11)</sup>であることから類推すると、このP, P'-ジニトロビベンジルの混在が考えられる。次にそのアミノ化法であるが、これも先と同様M. Calvinらの方法とA. Albertらの方法の2種を試みたが、その収率については前者が26%、後者が39%とあまりその差はみられず、後者の方がわずかに融点、収率ともに高い程度で、アミノ化法についてはいずれの方法を用いてもよいものと考えられるが、取扱いおよび精製の容易さなどの点から、後者のAlbert法がよいものと思われる。

### 3.3 *trans*-ビスアセトアミドスチルベンの合成

上記の方法により得た*trans*-4,4'-ジアミノスチルベン1.2gに無水酢酸と氷酢酸の混合溶液(1:1)を加え、3時間還流下にかきまぜ、冷却後反応溶液を水中に注ぎ、析出沈殿を濾取した。数回その沈殿を水洗し、減圧乾燥し、無色の結晶1gを得た。*trans*-4,4'-ジアミノスチルベンに対する収率は60%。さらにニトロベンゼンより再結晶し無色針状晶0.7gを得た。mp. 340℃ (lit.<sup>12)</sup> mp. 330~2℃)。なお構造の確認はNMRスペクトル、およびIRスペクトルにより行なった。IR (KBr): 3290, 1670, 960cm<sup>-1</sup>, NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 2.02 (3H)<sub>s</sub>, 7.0 (1H)<sub>s</sub>, 7.45 (4H)<sub>s</sub>, 9.85 (1H)<sub>s</sub>.

### 3.4 *trans*-BAASの光退色

*trans*-BAASのエタノール溶液(1.0×10<sup>-4</sup> mol/ℓ)にパイレックスガラス冷却管を通して高圧水銀灯を照射した時の*trans*-BAASの光化学変化をUVスペクトル法により追跡した。その結果を図1と図2に示す。それによるとまず*trans*-BAASは光照射により図1にみられるよ

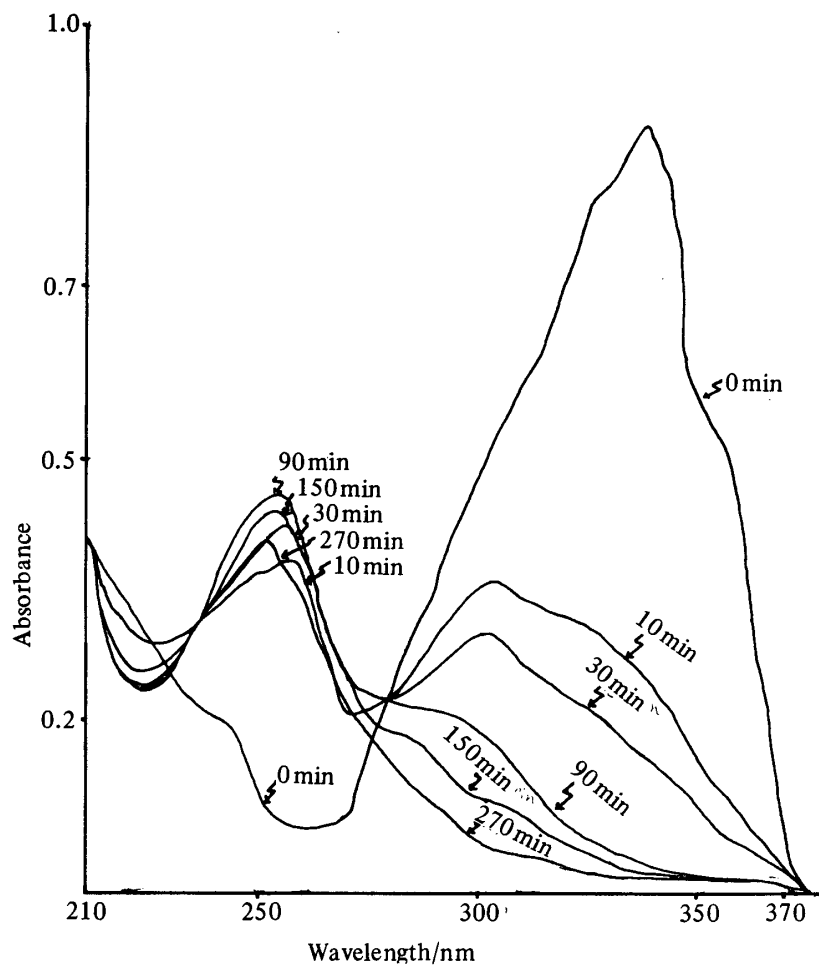


Fig. 1 Changes in UV-spectra of *trans*-BAAS caused by irradiation with an immersion-type high-pressure mercury lamp. Initial concentration;  $2 \times 10^{-5}$  mol/l.

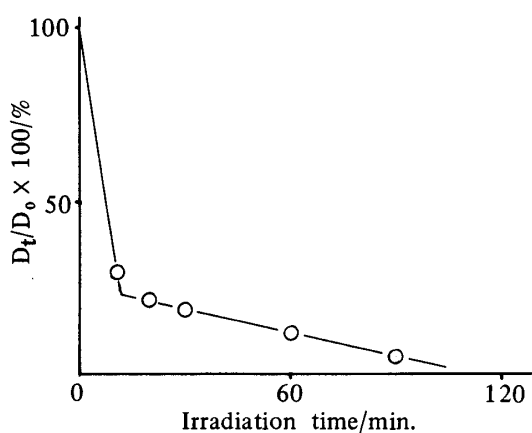


Fig. 2 Fading Curve of *trans*-BAAS in ethanol at  $\lambda_{\max}$  339nm  
 $D_0$ ; Optical density before irradiation  
 $D_t$ ; Optical density after irradiation for  $t$  min.

うに著しい速度で光異性化を起こし、280 nm に等吸収点を持ち256 nm に吸収をもつシス体に変化し、さらに光照射を続けると長波長側 (> 300 nm) の吸収は徐々に減少し、256 nm の吸収はわずかに短波長側に移動しつつ、さらに増大をつづけるが、90分を境として減少を始め、各吸収は等吸収点 (280 nm) を通らなくなることがわかる。また図2は *trans*-BAAS の光退色曲線を示したものであるが、これより、この *trans*-BAAS の退色は二つの段階をもって退色が進むことがわかる。すなわち、光照射開始後わずか数分間で照射前の約25%程度にまで低下する前期光退色と、それに続く非常に速度の遅い後期光退色がある。この前期光退色はトラン

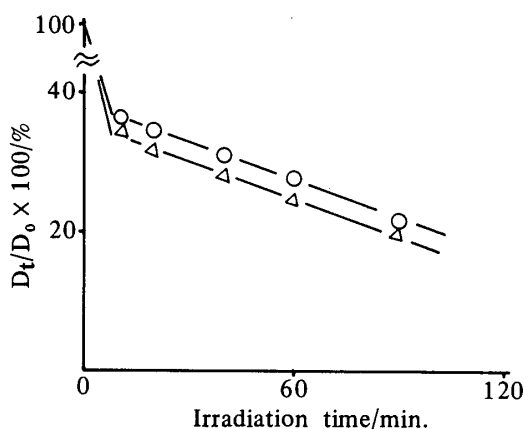


Fig. 3 Fading Curve of *trans*-BAAS in ethanol at  $\lambda_{\max}$  339nm  
Additive; -○- none  
-△- Rose Bengal (10mg)

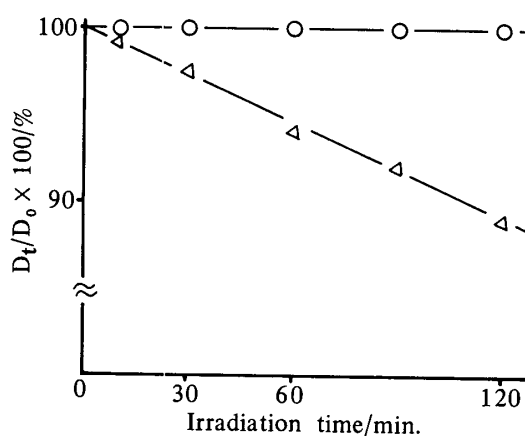


Fig. 4 Fading Curve of *trans*-BAAS in ethanol at  $\lambda_{\max}$  339nm when irradiated with filtered radiation ( $\lambda > 420\text{nm}$ )  
Additive; -○- none  
-△- Rose Bengal (10mg)

スーシス光異性化によるものであり、それに続く後期光退色は光酸化分解によるものであると思われる。そしてその前期光退色については、数多くの人々により研究されており、この化合物についてここでそれを研究する余地はないと思われるが、この後期光退色についてはその現象が光増感反応によることもあり、ほとんどそれに関する報告はなく、わずかに B. Milligan<sup>5)</sup> や Needles<sup>13)</sup> らの報告があるにとどまっている。しかしこの Milligan や Needles らもやはりこれについての統一的理解は得ておらず、ここで行なう研究としては非常に適当であり、また光退色防止剤の開発を行なうためには急務とされるべき性質のものではないかと思われる。すなわち光増感酸化反応には2種の酸化反応があり、一つは一重項酸素による酸化であり、もう一つはスーパーオキシドイオンによるものであるが、ここではまずその一重項酸素による酸化反応の寄与について検討を試みた。一般に一重項酸素の発生剤としてはローズベンガル、エオシン、メチレンブルーなどの合成色素およびリボフラビン、クロロフィルなどの天然色素などが知られているが、クロロフィルやリボフラビンの天然色素は紫外部に吸収をもつと考えられ、またメチレンブルーは *trans*-BAAS の吸収帯である 339nm 付近に吸収をもつため、その部分に吸収をもたないローズベンガルをその増感剤として用いた。そして *trans*-BAAS のエタノール溶液 ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) にパイレックスガラス冷却管を通じて高圧水銀灯を内部照射し、ローズベンガルの添加効果について調べてみた。その結果を図3に示す。それによるとその後期光退色はローズベンガル無添加時に比べ、わずかにその添加効果による退色の加速がみられるが、その効果は小さいことがわかる。その理由として、パイレックスガラス冷却管を通じての光照射のためローズベンガルの激しい分解が起こり、一重項酸素の発生が著しく減少するためではないかと考えられる。そこでそのパイレックスガラス冷却管中への循環溶媒を水のかわりに10%亜硝酸ナトリウム水溶液に変え、420nm以下の光をカットする、いわゆる溶液フィルターとし、その *trans*-BAAS の退色挙動を追跡した。つまり *trans*-BAAS のエタノール溶液 ( $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) にローズベンガルを添加したものと、そうでないものについて光照射を行ない、その時の *trans*-BAAS の退色曲線を図4に示す。それによるとローズベンガル無添加の場合には *trans*-BAAS の退色は全然みられず、また  $> 420 \text{ nm}$  の光照射のため光異性化によるシス化も起こっていないことがわかる。しかしローズベンガルを添加した場合にはその退色はかなり認

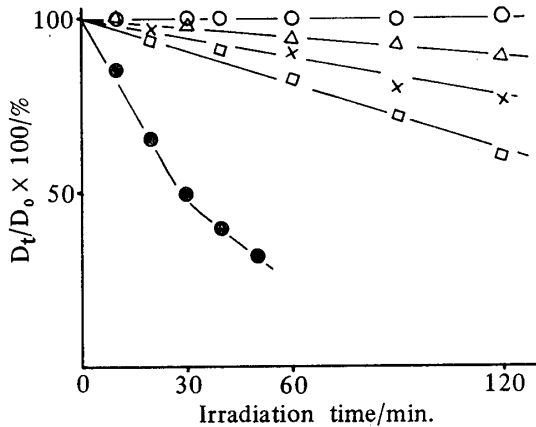


Fig. 5 Fading Curve of *trans*-BAAS in Various Solvents when irradiated with filtered radiation ( $\lambda > 420$  nm)  
 -○- in ethanol,  
 -△- in ethanol containing RB (10mg),  
 -x- in DMSO containing RB (10mg),  
 -□- in acetone containing RB (10mg),  
 -●- in acetonitrile containing RB (10mg)

Table 1. Lifetimes of Singlet Oxygen in Various Solvents<sup>14)</sup>

Solvent	$\tau^1\Delta$ $\mu$ sec.	OD <sub>7880 cm<sup>-1</sup></sub> (1 cm)	OD <sub>6280 cm<sup>-1</sup></sub> (1 cm)
H <sub>2</sub> O	2 <sup>a)</sup>	0.47	3.4
CH <sub>3</sub> OH	7	0.18	3.9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	12	0.14	2.0
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	17	0.09	0.08
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	24	0.009	0.11
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	26	0.015	0.08
CH <sub>3</sub> CN	30	0.016	0.14
CHCl <sub>3</sub>	60	0.002	0.01
CS <sub>2</sub>	200	< 0.0005	0.00
CCl <sub>4</sub>	700	< 0.0005	0.00

a) Extrapolated from data obtained using 1:1 mixture of H<sub>2</sub>O and CH<sub>3</sub>OH.

められ、この *trans*-BAAS の光退色には一重項酸素の寄与があることが示唆される。そこでさらにその溶媒を一重項酸素の長寿命溶媒に変え、その退色曲線を求めてみた。その結果を図5に示し、あわせて表1<sup>14)</sup>には各種溶媒における一重項酸素の寿命を示した。それによると *trans*-BAAS の光退色速度は溶媒によって著しく異なることが認められ、一般に一重項酸素の寿命の長い溶媒ほど光退色速度は大きく、このことはルブレン(5, 6, 11, 12-テトラフェニルナフタセン)の自己増感光酸化反応におけるペルオキシド生成速度におよぼす溶媒効果<sup>15), 16)</sup>と似ている。以上の結果よりこの *trans*-BAAS の後期光退色は一重項酸素により酸化され、図6に示すようなジオキセタン型中間体を経て酸化分解されるのではないかと考えられる。

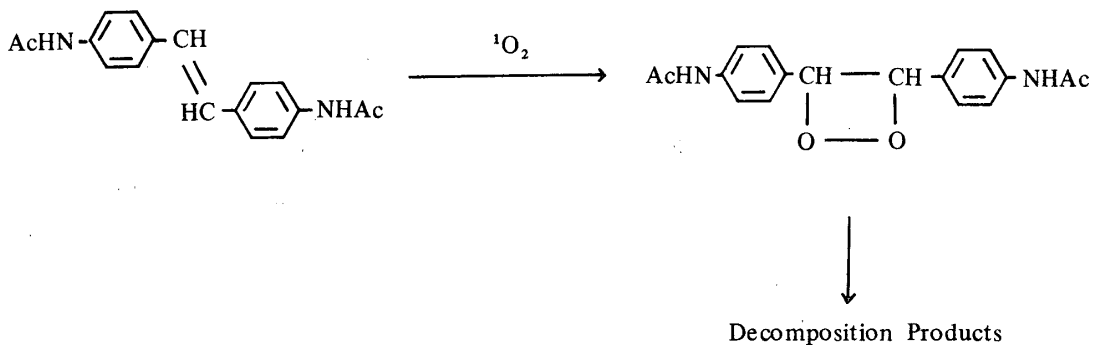


Fig. 6 Decomposition of *trans*-BAAS in Solution.

#### 4. 総 括

蛍光増白剤の光退色を解明するため、そのモデル化合物として *trans*-BAAS を合成した。その合成法は、まず G. A. Russel らの方法により *trans*-4,4'-ジニトロスチルベンを合成し、次に A. Albert の方法により *trans*-4,4'-ジアミノスチルベンを合成し、それをアセチル化して目的の *trans*-BAAS を得た。そしてこの *trans*-BAAS のエタノール溶液中における光退色はローズベンガルの添加により加速された。また  $>420$  nm のフィルター光を用いた場合 *trans*-BAAS

は退色されないが、ローズベンガルの添加により退色がみられた。またその溶媒を一重項酸素の長寿命溶媒にかえると、その加速がみられた。以上の結果より *trans*-BAAS の光退色は一重項酸素により酸化分解されることが示唆された。

#### 参 考 文 献

- 1) “その2”については J. Soc. Dyers and Colourists に投稿中。
- 2) 織田博則, 島田恵造, 松岡 賢, 北尾悌次郎, 日化誌, 1186 (1977).
- 3) N. Kuramoto, T. Kitao, J.C.S., Chem. Comm., 379 (1979).
- 4) 松尾昌季, 坂口忠夫, 日化誌, 1994 (1972).
- 5) B. Milligan, L.A. Holt, Aust. J. Chem., 27, 195 (1974).
- 6) A. Mustafa, Chem. Rev., 51, 1 (1952).
- 7) P. Walden, A. Kermbaum, Ber., 23, 1959 (1890).
- 8) G.A. Russel, A.J. Maye, E.G. Janzen, S. Mak, E.R. Talaty, J. Org. Chem., 32, 137 (1967).
- 9) M. Calvin, R.E. Buckles, J. Am. Chem. Soc., 62, 3324 (1940).
- 10) A. Albert, J.A. Davies, R.S. Horsfall, J. Chem. Soc., 91, 2078 (1907).
- 11) Org. Syntheses, Coll. Vol.4, 367 (1963).
- 12) 吉田勝平, 山下芳男, 有合化, 36, 406 (1978).
- 13) R.P. Seiber, H.L. Needles, J.C.S., Chem. Comm., 209 (1972).
- 14) P.B. Merkel, D.R. Kearns, J. Am. Chem. Soc., 94, 7244 (1972).
- 15) R.W. Denny, A. Nickon “Organic Reactions” Vol.20, p.174 (1973).
- 16) C. Dufraisse, M. Badoche, C.R. Acad. Sci., 200, 1103 (1935).