

スチルベン系螢光染料の光退色

織 田 博 則

Photofading of Stilbene—fluorescent Dye

HIRONORI ODA

The photofading of 4, 4'-bisacetamidostilbene (BAAS) in ethanol has been examined by both spectrophotometry and thin-layer chromatography. Irradiation of the trans isomer of BAAS in ethanol rapidly produced an equilibrium mixture of cis and trans isomers. The observed ratio of cis/trans isomer was about 82/18 in the equilibrium state. Further irradiation of the equilibrium solution caused gradual decomposition of both trans and cis isomers to produce p-acetamidobenzaldehyde. Further the photofading of trans and cis isomers in solution were examined. The photofading of trans was accelerated in the presence of sensitizers of singlet oxygen, e.g. Rose Bengal, but in the case of cis, scarcely accelerated. The fading of trans isomer retarded by adding effective singlet oxygen quenchers, such as β -carotene or nickel dimethyl-dithiocarbamate, but not by adding super oxide anion quencher, such as sodium sulfinate. In irradiations of both filtered ($\lambda > 420\text{nm}$ or 520nm) and unfiltered types, p-acetamidobenzaldehyde and p-acetamidobenzoic acid were formed as the main photofading products. The photofading of BAAS in solution is suggested to be carried out by attack of singlet oxygen toward trans-isomer in cis-trans equilibrium mixture of BAAS.

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ロウ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。例えばキノフタロン系染料についてその研究が進められ、日光堅ロウ度向上のためには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が見いだされている。¹⁾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、最近蔵本ら²⁾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螢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。

そこで筆者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機構を明らかにすべく、そのモデル化合物として、4, 4'-ビスアセトアミドスチルベン(BAAS)を選びその溶液状態での光退色挙動から、その染料に関連する退色生成物の検索、添加物の影響、溶媒効果を調べ、光退色機構の検討を試みた。

実 験

試料の合成はすべて文献³⁾に従い、直射日光を避け、着色合成樹脂板で囲んだ場所で行った。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、試料の 1.0×10^{-4} mol/l の各種溶液 300 ml に空气中、室温で高圧水銀灯(ウシオ電気KK, UM-102, 100W)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1% $K_2Cr_2O_7$ 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った。照射中はマグネティックスターラで反応液をよくかきまぜ一定時間ごとに反応液を1ml分取し、5倍に希釈後UVスペクトル(日立自記分光光度型, 120型)を測定した。

また、分解生成物の検索定量は反応後の溶液を20mlに濃縮し、その30mlをtlcプレート上にスポットした。展開溶媒として、ベンゼン-アセトン-酢酸エチル(体積比6:2:2)を用い、13cm上昇展開した。50°Cで40分間乾燥後、10分間室温で放置し、tlc-2波長クロマトスキャナ(CS-900, 島津製作所製)を用いて反射ジグザグスキャンニング法により各スポットの定性と定量を行った。

実験結果および考察

1. Trans-BAASの光退色挙動

Trans-BAASのエタノール溶液(1.0×10^{-4} 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にみられるように著しい速度で光異性を起こし、280nmに等吸収点を持ち256nmに吸収を持つシス体に変化し、さらに光照射を続けると、長波長側(>300nm)の吸収は徐々に減少し、256nmの吸収はわずかに短波長側に移動しつつ、さらに増大を続けるが、90分を境として減少を始め、各吸収は等吸収点(280nm)を通らなくなることがわかる。

また、図2は trans-BAAS の光

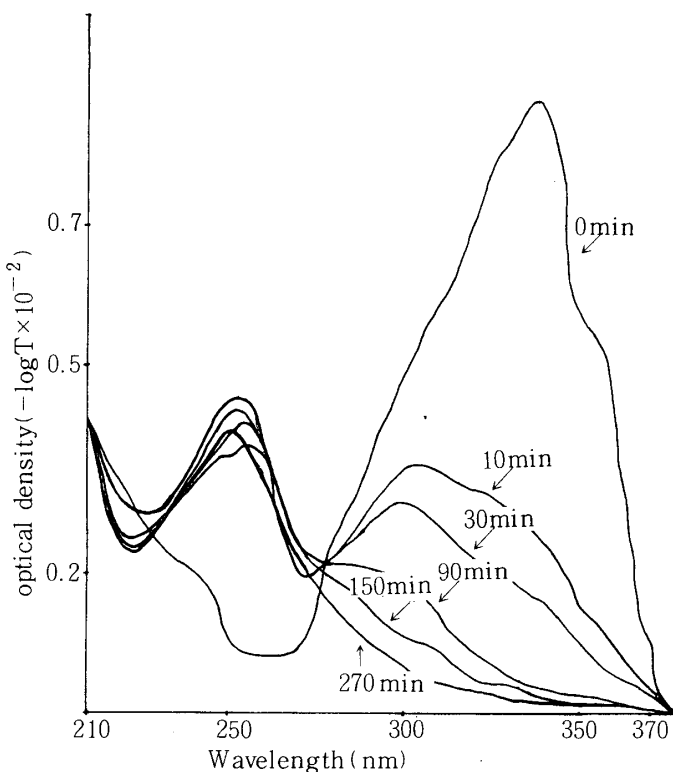


Fig. 1. Changes in UV spectra of trans-BAAS caused by irradiation with an immersion-type high-pressure mercury lamp. Initial concentration; (1.77×10^{-3} mol/l)

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持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。

また、tlc スキャナを用い、その照射時の退色生成物の量を検索した結果を図3に示す。それによると、trans-BAAS の著しい減少とそれに伴う cis-BAAS の急激な増加および30分を境としてのその cis-BAAS の減少、それに伴う酸化分解生成物である P-アセトアミドベンズアルデヒド (P-AABA) の出現と5時間を境としてのその減少がみられる。

このことより、前期光退色は trans-cis 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と思われる。

2. Trans-BAAS の光増感酸化分解

trans-BAAS の $3.4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ のエチルセルロース溶液40mlに、空气中室温で高圧水銀灯をパイレックスガラス冷却管を通して外部照射を行い、その分解生成物である P-AABA の量を tlc スキャナを用いて調べ、一重項酸素の増感剤であるローズベンガル (RB) 無添加時30分照射後の P-AABA の生成量を 1.0 とした時の相対生成比を表1に示した。

Table 1. Relative ratio of P-AABA

Additive	Irradiation time (hr)	Relative ratio
none	0.5	1.0
	1.0	2.5
	2.0	5.0
	4.0	5.0
RB	0.5	2.5
	1.0	4.0
	2.0	6.0
	4.0	8.0

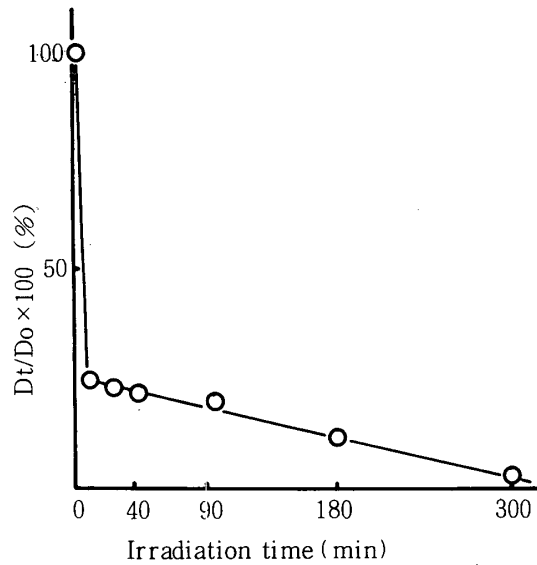


Fig. 2. Fading curve of trans-BAAS in ethanol at λ_{max} 339 nm

Do: Optical density before irradiation
Dt: Optical density after irradiation for t min.

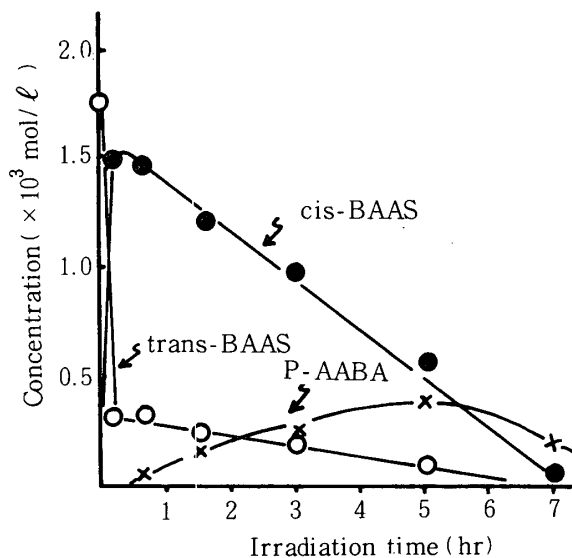


Fig. 3. Changes in quantity of each component depending on irradiation time

それによると、RB無添加時には30分照射時の生成比が1.0に対し、1時間後に2.5、2時間後には5.0と、その生成比は照射時間とともに増大している。また、同様な傾向はRB添加時にもみられるが、その生成比は30

分光照射時が2.5, 1時間後には4.0, 2時間後では6.0と, いずれの時間帯においてもRB無添加時に比べ著しい増大がみられる。また, 次亜塩素酸ソーダ-過酸化水素系による化学的一重項酸素発生法によってもtrans-BAASからはP-AABAの生成が認められた。

次に, 高圧水銀灯照射の際, そのパイレックスガラス冷却管中に1%重クロム酸カリ水溶液を循環させ, 520nm以下の光をカットしRBのみが励起され, trans-BAASは励起されない光を内部照射した時のtrans-BAASの退色曲線を図4に示す。

それによると, trans-BAAS単独のエタノール溶液の場合には全然その退色はみられず, 可視光照射(>520nm)のため光異性化も起こっていない。ところが, その系にRBを添加するとその退色が認められ, さらに, その溶媒をアセトン, アセトニトリルと一重項酸素の長寿命溶媒に変えていくと, その著しい加速がみられる。

次に, この系への520nm以上の可視光照射によるアセトン, アセトニトリル溶液中でのクエンチャーの効果調べた。一般に, 一重項酸素のクエンチャーとしてはジアルキルジチオカルバメートのニッケル錯体やDABCOなどが知られているが, ニッケル錯体については, いずれもtrans-BAASと同じ吸収体に吸収を持ち, また, DABCOについては強塩基性のためこの系においては不適當なため, そのクエンチャーとしてβ-カロチンを用い添加した。アセトニトリル溶液中においては20mg, アセトン溶液中では5mg, また, スーパーオキシドイオンのクエンチャーとしては, 1%亜硫酸ソーダ水溶液を用い30ml添加し, その効果を調べた。アセトニトリル溶液においては図5に, アセトン溶液については図6にその結果を示した。

それによると, アセトニトリル溶液中においては亜硫酸ソーダ水溶液によるそ

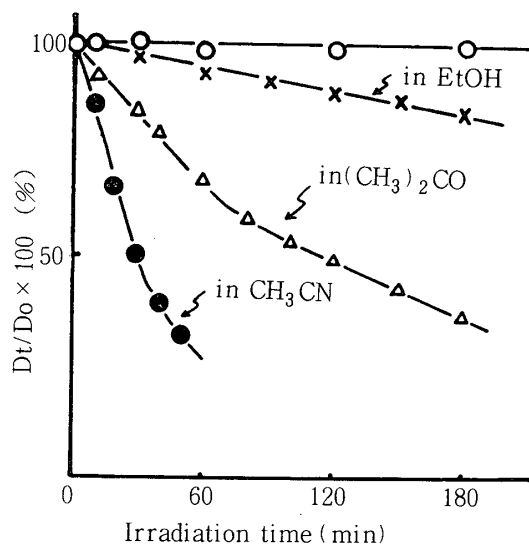


Fig. 4. Photofading behaviours of trans-BAAS in some solvents containing Rose Bengal. Filter solution; 1% $K_2Cr_2O_7$ aq.

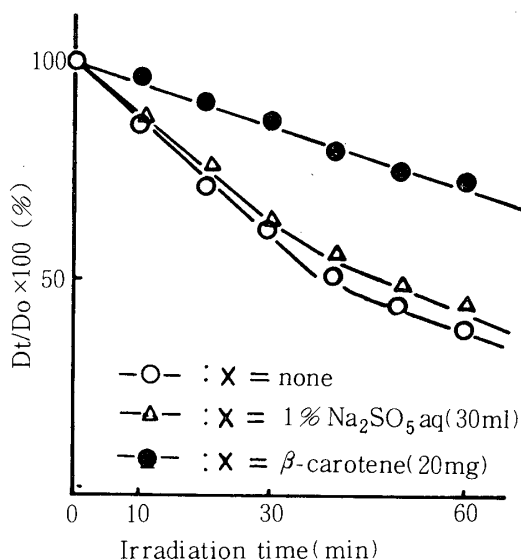


Fig. 5. Effect of additives on the photofading behaviour of trans-BAAS in acetonitrile containing Rose Bengal.

Initial concentration of trans-BAAS;
 1.0×10^{-4} mol/l
 Rose Bengal; 10mg/300ml
 Filter solution; 1% $K_2Cr_2O_7$ aq(λ 7520nm)

の退色の抑制はあまりみられないが、 β -カロチンの添加によりその著しい抑制がみられ、同時に β -カロチンの分解もみられた。ところが、同様な傾向はアセトン溶液中においてもみられ、 β -カロチンが存在している30分までは著しいその抑制がみられるが、 β -カロチンの消失した後は無添加時と同様な傾斜でもって退色が進んでいることがわかる。

次に、trans-BAASの 1.0×10^{-4} mol/lのアセトニトリル溶液300mlにRB 10mgを添加し、可視光照射(> 520 nm)による光退色生成物の量をtlc スキャナを用いて調べ、同時に、 β -カロチン20mgを添加し、そのクエンチャーの効果についても検討した。その結果を表2に示す。

それによると、50分間光照射による β -カロチン無添加時のtrans-BAASの残存量は38%であり、その酸化生成物であるP-AABAは5%、P-アセトアミド安息香酸は40%であった。ところが、 β -カロチン添加時には、そのtrans-BAASの残存量は約2倍程度みられ、P-AABA及びP-アセトアミド安息香酸は約 $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{4}$ となっていた。さらに、

120分間光照射した場合にはtrans-BAASの残存量は、 β -カロチン無添加時及び添加時ともに減少し、アルデヒド及びカルボン酸の生成量は増大した。しかし、そのtrans-BAASの残存量とアルデヒド及びカルボン酸の生成量は50分間光照射した際と同様な傾向がみられた。

以上の結果より、trans-BAASの光退色は、アゾ、インジゴ、アントラキノン及びキノフタロン系染料の場合と同様、自己増感性一重項酸素による酸化分解の寄与が示唆された。

3. cis-BAASの光増感酸化分解

文献⁴⁾に従い合成したcis-BAASの 1.0×10^{-4} mol/lのアセトニトリル溶液にRBを10mg添加し、可視光線(> 520 nm)によるその退色曲線を、trans-BAASのそれとともに図7に示す。

それによると、cis-BAASの退色はtrans-BAASとは対象的にほとんどみられず、trans-BAASに1:1の割合で添加すると、そのtrans-BAASの退色は著しく抑制された。このことは、以前の仮説によるcis-BAASからの酸化分解の寄与を強く否定し、trans-BAASからの酸化分解の寄与を強く指示しているように思われる。

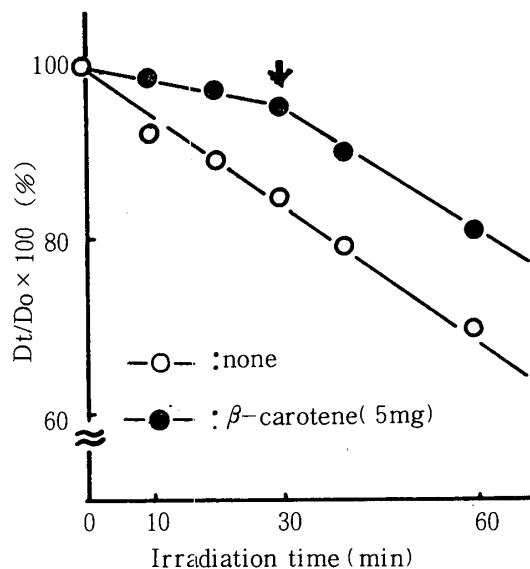


Fig. 6. Effect of additive on the photofading behaviour of trans-BAAS in acetone containing Rose Bengal.

Rose Bengal; 10mg/300ml, Filter solution; 1% $K_2Cr_2O_7$ aq (λ 7520 nm).

An arrow on the plot points to the time at which Rose Bengal was disappeared.

Table 2 Photofading products of trans-BAAS^{a)}

Irradiation time (min)	Additive (20 mg)	Product (%)			
		trans-BAAS	Aldehyde	Acid	
50	None	38 (44)	5	40	
	β -Carotene	62 (74)	2	10	
120	None	22 (21)	8	64	
	β -Carotene	34 (44)	5	31	

a) The solutions (1.0×10^{-4} mol/l) of trans-BAAS in 300 ml of MeCN containing Rose Bengal (10mg) were irradiated with filtered radiation ($\lambda > 520$ nm)

4. Trans-BAASの光退色過程

Trans-BAASの光退色挙動及びtrans-BAASとcis-BAASの光増感酸化分解を総合し考察すると、まず、図8のようなメカニズムが考えられる。

すなわち、trans-BAASに光が照射された際、非常に速い速度でcis-trans光異性化が起こり、trans : cis = 18 : 82の割合で平衡状態に達し、その後トランス体は自己増感性一重項酸素により酸化され、ジオキセタン型中間体を経て分解し、シス体についてはそのトランス体の減少による平衡のずれのため、トランス化を起こし減少していくというメカニズムが考えられる。

図9は、図3の任意の時間帯におけるcis : transの比をとったものであるが、1時間半照射時にはtrans / cis = 18 / 82、3時間では20 / 80、5時間では20 / 80といずれも、その平衡時の生成比である18 / 82に近い値を示している。

以上の結果より、trans-BAASの光退色は、図10に示すようにまず、非常に速い速度で光異性化を起こし、その平衡混合物はトランス体が主として自己増感性一重項酸素により酸化され、インジゴの場合と同様、アリル水素を持たないためジオキセタン型中間体を経て対応するP-アセトアミドベンズアルデヒドに分解され、さらに酸化が進みP-アセトアミド安息香酸になる。シス体については、そのトランス体の減少による平衡のずれのため、トランス化を起こし減少していくものと思われる。

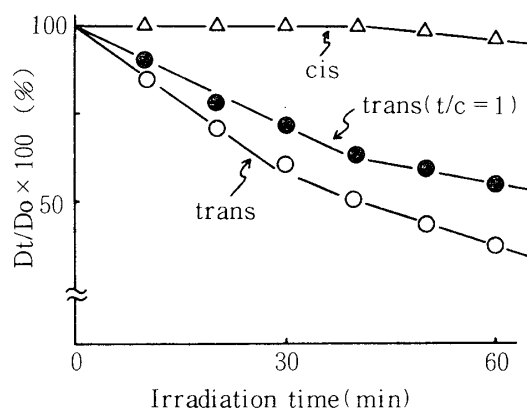


Fig. 7. Photofading behaviours of trans- and cis-BAAS in acetonitrile containing Rose Bengal.
Filter solution; 1% $K_2Cr_2O_7$ aq ($\lambda > 520$ nm)
Initial concentration of trans- and cis-BAAS; 1.0×10^{-4} mol / ℓ
Rose Bengal; 10 mg / 300 ml

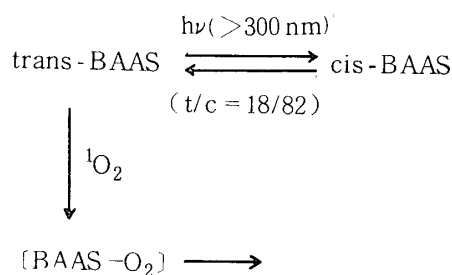


Fig. 8. Mechanism of the photofading of trans-BAAS (assumption)

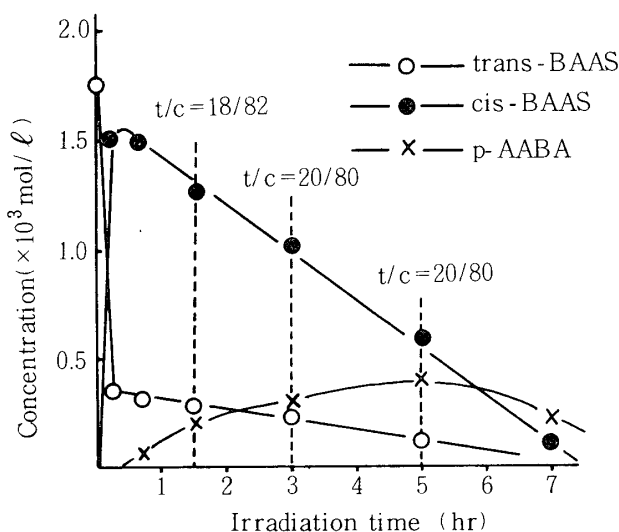


Fig. 9. Ratio of trans/cis isomer in the decomposition products depending on irradiation time.

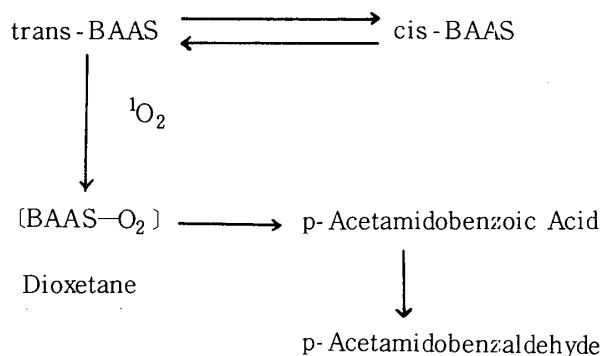


Fig. 10. Mechanism of the photofading of trans-BAAS

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、4,4'-ジアミノスルベン-2,2'-ジスルホン酸 (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) を選び、その化合物の光退色メカニズムを明らかにし、実際の蛍光染料の光退色防止剤開発の一助とした。

はじめに、文献に従い合成した trans-BAAS のエタノール溶液中における光退色挙動を追うと、その退色は trans-cis 光異性化による前期光退色と、光酸化分解による後期光退色の二つの段階を持って進むことが認められた。

次に、trans-BAAS をエチルセロソルブに溶かし、空气中室温で高圧水銀灯 (200 w) を使用し、パイレックスガラス冷却管を通して外部照射を行い、一定時間後の P-AABA の量を tlc スキャナを用いて測定した。その結果、BAAS 単独の場合に比べ、一重項酸素増感剤である RB を添加した場合には、その生成比は増大し RB の添加効果が認められた。

一方、trans-BAAS のエタノール溶液に高圧水銀灯 (100 w) を使用し、パイレックスガラス冷却管 (これに 10% NaNO₂ および 1% K₂Cr₂O₇ 水溶液を循環させ、420 nm および 520 nm 以下の光をカットする) を通して内部照射を行った結果、trans-BAAS 単独では殆んど退色しなかったが、この系に RB を添加すると退色が認められ、さらに溶媒をアセトン・アセトニトリルと一重項酸素の長寿命溶媒に変えると、その退色は著しく加速された。

そして、この系に β-カロチンを添加すると著しくその退色は抑制されたが、亜硫酸ソーダ (スーパーオキシドイオンが SO₃²⁻ の自動酸化を促進する) の添加による退色は殆んど認められなかった。また、cis-BAAS については RB の添加による退色は殆んど変わらなかった。

以上の結果より、trans-BAAS の光退色は、まず光異性化が起こり、その後、その平衡混合物は trans 体が主として自己増感性一重項酸素により酸化され、対応するアルデヒドおよび酸に分解されることが示唆された。

参 考 文 献

- 1) 織田博則, 島田恵造, 松岡賢, 北尾梯次郎, 日化, 1186 (1977).
- 2) N. Kuramoto, T. Kitano, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 379 (1979).

- 3) a) P. Walden, A. Kernbaum, Ber., **23**, 1959 (1890), b) G. A. Russel, A. J. Maye, E. G. Janzen, S. Mak, E. R. Talaty, J. Org. Chem., **32**, 137. (1967), c) M. Calvin, R. E. Buckles, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3324 (1940), d) A. Albert, J. A. Davies, R. S. Horsfall, J. Chem. Sec., **91**, 2078 (1907).
- 4) 吉田勝平, 山下芳男, 有合化, **36**, 406 (1978).