

# 染料の光退色

—キノフタロンの光退色におよぼす置換基の影響—

織田博則

## Photofading of Dyes.

—The effect of substituent groups to the photofading of Quinophthalone dye—

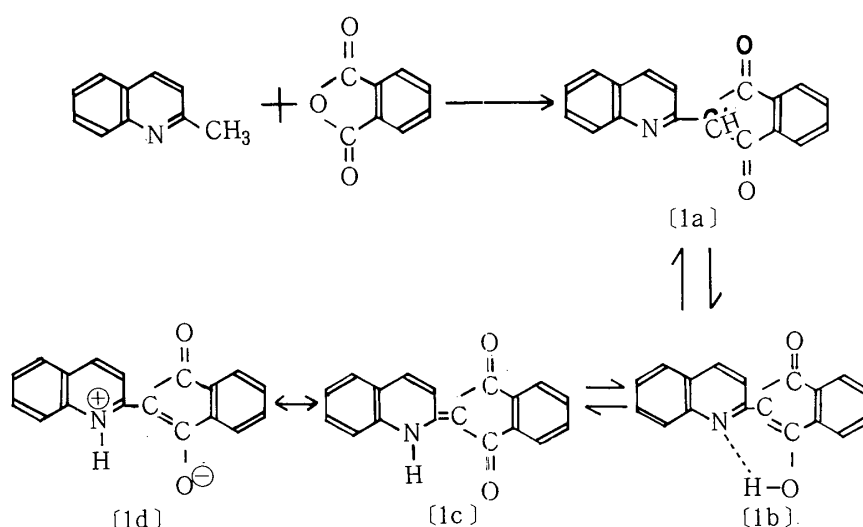
HIRONORI ODA

The effect of nitro-substituent groups to the photofading of Quinophthalone dye was examined in solution. 6'- and 8'-nitro-substituted quinophthalone [2-(2-quinoly)indane-1,3-dione] derivatives were prepared by condensation of phthalic anhydride and 6- or 8-nitro-substituted 2-methylquinoline derivatives which was prepared from *o*- or *p*-nitro-aniline by Doebner-Miller's reaction.

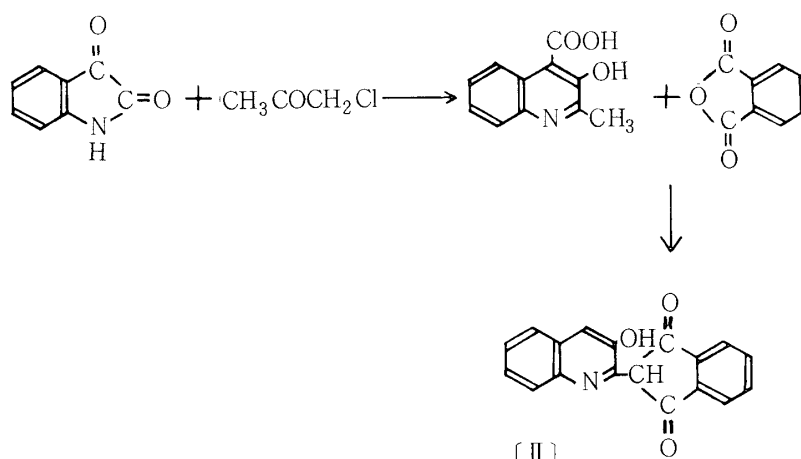
The photofading of 6'-nitroquinophthalone was accelerated in the presence of sensitizer of singlet oxygen, e. g. Rose Bengal, and retarded by adding effective singlet oxygen quencher, such as nickel(II) chloride. That of 8'-nitroquinophthalone was accelerated in the presence of sensitizer of singlet oxygen and retarded by adding singlet oxygen quencher similar to 6'-nitro-derivative, and also retarded by adding radical scavenger, e. g. 2,6-di-*t*-butylphenol. It is suggested that the photofading of 6'-nitroquinophthalone derivative in solution may be due to a self-sensitized photo-oxidation involving singlet oxygen and in the case of 8'-nitro-derivative, may be due to both self-sensitized photo-oxidation involving singlet oxygen and specific intramolecular redox reaction.

### 緒言

キノフタロン(I)は、1882年2-メチルキノリンと無水フタル酸との縮合により得られて以来、黄色染料Quinoline Yellowとして医薬品、化粧品などの着色に用いられてきた。そして、その色調は(Ib)や(Ic)に示されるような



インジゴ型の発色系の寄与によるものとされている。そしてキノフタロン系染料は、〔I〕をスルホン化して得られる酸性染料のみならず6-クロロ-2-メチルキノリン、8-クロロ-2-メチルキノリン、2-メチルベンゾ〔f〕キノリンなどからも同様な染料が誘導されている。<sup>1)</sup> しながら、キノフタロン系染料はいずれも日光堅ロウ度が不良であり、この欠点を補うためにキナルジン環の3'-位に水酸基を置換した3'-ヒドロキシキノフタロン〔II〕が合成された。このヒドロキシキノフタロンは、その優れた鮮明性と耐光性のため染顔料母体の中でもユニークな存在として知られ、現在その利用範囲も多種多様にわたっておりとくに分散染料として多用されている。



ところが、最近、この3-ヒドロキシキナルジン-4-カルボン酸生成時の原料であるクロロアセトン及びイサチンに、発ガン性がみだされたためその製造が問題視されるようになり、その3'-位に水酸基を有しないキノフタロン誘導体が強く要望されている。

そこで最近、我々は6'-又は8'-位に各種置換基を有するキノフタロン誘導体を合成し、その耐光性について検討した結果、耐光性向上のためには8'-位へのプロトン受容性基の導入がひじょうに有効であることをみいだした。<sup>6)</sup> ところが、その中においてプロトン受容性基でもニトロ置換体の導入は耐光性向上のためには特異的に不利であることも指摘し、その理由についてはまだ明らかにされていない。そこで、ここではその8'-位ニトロ置換体の異常退色機構を明らかにすべく、キノフタロン〔2-(2キノリル)-1H-インデン-1,3(2H)-ジオン〕及び6'-あるいは8'-ニトロ置換キノフタロン誘導体の溶液中における光退色機構について検討した。

## 実 験

### 1 2-メチルキノリン誘導体の合成

#### (1) 6-ニトロ-2-メチルキノリンの合成

*p*-ニトロアニリンを原料として Doebner-Miller<sup>2)</sup> の反応で合成し、エタノールから再結晶し黄色針状結晶を収率48%で得た。mp 166°C (Lit<sup>2)</sup> 173-4°C)

#### (2) 8-ニトロ-2-メチルキノリンの合成

*o*-ニトロアニリンを原料として Doebner-Miller<sup>2)</sup> の反応で合成し、エタノールから再結晶し黄針状結晶を収率32%で得た。mp 140°C (Lit<sup>2)</sup> 137°C)

### 2 キノフタロン誘導体の合成

#### (1) キノフタロンの合成<sup>3)</sup>

常法に従って等モル量の無水フタル酸と2-メチルキノリンを *o*-ジクロルベンゼン溶液中で

8時間還流下で加熱し、放冷後水蒸蒸留により *o*-ジクロルベンゼンを留去し沈殿を汱別、エタノールより再結晶し黄色結晶を収率30%で得た。

mp 235°C

分析値 C 79.00% H 4.01% N 5.20%

C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> としての

計算値 C 79.11% H 4.06% N 5.13%

### (2) 6'-ニトロキノフタロンの合成

常法に従って等モル量の無水フタル酸と6'-ニトロ-2-メチルキノリンを *o*-ジクロルベンゼン溶液中で8時間環流下に加熱し、放冷後水蒸気蒸留により溶媒を留去後沈殿を汱別してキシレンより再結晶すれば mp170°C の6'-ニトロキノフタロンが収率50%で得られる。

分析値 C 67.81% H 3.10% N 8.61%

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> としての

計算値 C 67.92% H 3.14% N 8.81%

### (3) 8'-ニトロキノフタロンの合成

等モル量の無水フタル酸と8-ニトロ-2-メチルモノリンとから6'-ニトロキノフタロンの場合と同様な方法で合成し、キシレンより再結晶した。

収率 30%, mp 300°C

分析値 C 68.01% H 3.00% N 8.68%

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> としての

計算値 C 67.92% H 3.14% N 8.81%

### 3. 溶液中における光照射

キノフタロン誘導体のアセトニトル溶液 ( $5 \times 10^{-5}$  mol/l) 70mlをパイレックスガラス製容器に入れマグネチックスターラーで攪拌し、空气中室温で光照射した。光源は500w—高圧水銀灯(ウシオ電機社製)を用い、光源の容器との距離を25cmに保ち外部照射を行った。そして、溶液の最大吸収波長における吸光度の経時変化を紫外分光光度計(日立120型)により測定した。

## 結果及び考察

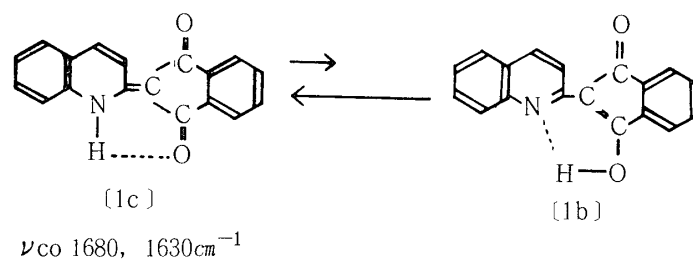
### 1. 6'-及び8'-キノフタロン誘導体の耐光性

*o*-及び *p*-置換アニリンから Doebner-Miller の方法により得た6-あるいは8-置換2-メチルキノリン誘導体とテトラクロロ無水フタル酸の縮合により6'-あるいは8'-位置に置換基を有する4,5,6,7-テトラクロロキノフタロン誘導体を得た。そして、これら化合物のカーボンアーク灯に対する耐光性について5段階表示で表1に示す。

それによると、一般に4,5,6,7-テトラクロロキノフタロンの6'-位又は8'-位にハロゲン原子を導入すると、その耐光性は著しく向上している。とくに、その8'-位への塩素原子あるいは臭素原子を導入したものは400時間照射後も全く変退色が認められないか、わずかに認められる程度であり、これまで耐光性保持には不可欠とされていた基本骨格を持つ3'-位水酸基置換体よりさらに約半級程度以上耐光性に優れていることがわかる。この事実は、分子内二又水素結合の形成にともなう極限構造の寄与によるものではないかと考えられる。

### 2. キノフタロンの光退色機構

キノフタロン〔I〕は、そのIR-スペクトルにおける  $\nu_{C=O}$  が  $1680\text{cm}^{-1}$  と  $1630\text{cm}^{-1}$  に2個認められ、それぞれ共役ケトンと六員環形水素結合ケトンに帰属されることから、主として〔Ic〕



の寄与が大きいものと考えられている。<sup>4)</sup>

また、キノフタロンのメタノール、アセトンあるいはジクロルメタン-メタノール (9 : 1 容量比) 溶液に酸素存在下で光照射すると、高圧水銀灯による全照射及びフィルター光 ( $\lambda > 390 \text{ nm}$ ) 照射の場合とも退色が認められており、その退色はローズベンガル (RB) の共存下で著しく加速されている。また、クロロホルム溶液中において  $300 \text{ nm}$  以上の光を照射した場合とジクロルメタン-アセトン (9 : 1 容量比) 溶液中 RB を添加し、その RB のみが吸収を持つ  $520 \sim 800 \text{ nm}$  の光を照射した場合、さらに次亜塩素酸ナトリウム-過酸化水素を用いる化学的方法で酸化した場合の酸化生成物の種類と生成物の量が調べられている (表 2)。

Table 1 Lightfastness of 6'- or 8'-substituted-4, 5, 6, 7-tetrachloroquinophthalone derivatives

Substituent X	Light (hrs.)			
	50	100	200	400
H	4 ~ 5	4	3 ~ 4	3
3'-OH	5	4 ~ 5	4 ~ 5	4
6'-OH	3 ~ 4	3	2	1
8'-OH	5	5	4	4
6'-CH <sub>3</sub>	5	4 ~ 5	4	3
8'-CH <sub>3</sub>	5	5	4 ~ 5	3 ~ 4
6'-NO <sub>2</sub>	5	5	5	4
8'-NO <sub>2</sub>	4	3 ~ 4	3	2 ~ 3
6'-F	5	5	4 ~ 5	4
8'-F	5	5	4 ~ 5	4
6'-Cl	5	5	4 ~ 5	4 ~ 5
8'-Cl	5	5	5	5
6'-Br	5	4 ~ 5	4 ~ 5	4
8'-Br	5	5	5	4 ~ 5

Table 2 Oxidation Products of Quinophthalone<sup>5)</sup>

No.	Reaction method	Solvent	Reaction time (hr)	Light (nm)	Conversion (%)	Yields of products (%) <sup>b)</sup>			
						PA	DMP	2-QC	Others
1	Self-sensitized photo-oxidation	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	39.8	> 300	100	26.5	—	9.8	2-QA, UM
2	Sensitized photo-oxidation	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> OH (9 : 1 v/v)	8	520 ~ 800	78	37.8	9.1	5.2	2-QA, UM
3	Oxidation with H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -NaOCl	CH <sub>3</sub> OH	2	—	72	30.3	40.8	5.3	2-QA, UM

a) As a sensitizer, Rose Bengal (20 mg) was added.

b) PA: Phthalic acid, DMP: Dimethyl phthalate, 2QC: Quinoline-2-carboxylic acid, 2QA: Quinoline-2-carbaldehyde, UM: Unidentified material.

それによると、その退色生成物はいずれの場合にもフタル酸、キノリン-2-カルバアルデヒド及びその酸化生成物であるキノリン-2-カルボン酸が確認されている。そこで、キノフタロンのアセトニトリル溶液 ( $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ , 70 ml) に種々の添加物を加え、500 w-高圧水銀灯を外部照射した時の退色挙動を調べ図1に示した。

それによると、その光退色速度はRBの添加により著しく加速され、塩化ニッケルの共存下で抑制される。そして、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールの添加は、その退色速度にほとんど影響をおよぼさないことが認められた。

以上の結果より、キノフタロンの溶液中における光退色は自己増感性一重項酸素により、アリールアゾナフトール系染料の場合と同様エン型反応によって中央二重結合性を持つ互変異性体 [Ic] に一重項酸素が攻撃して、ヒドロペルオキシドを生成し、これが分解してフタル酸とキノリン-2-カルバアルデヒドを生成する機構で進行してゆくものと考えられる。

次に8'-ニトロキノフタロンのアセトニトリル溶液 ( $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ , 70 ml) 及び6'-ニトロキノフタロンのアセトニトリル溶液 ( $8 \times 10^{-4}$

M, 70 ml) に種々の添加物を加え、先と同様高圧水銀灯を外部照射したときの退色挙動を調べた。その結果を図2、図3に示す。

それによると、8'-ニトロ置換体の光退色速度はRBの添加より著しく加速され、塩化ニッケル、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールの共存下では抑制されることが認められた。また、6'-ニトロ置換体についてはRBの添加によりその退色程度はキノフタロン及び8'-ニトロ置換体のときと同様、著しく加速され塩化ニッケルの共存下でその抑制がみられた。ところが、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールの添加時にはほとんど影響が認められなかった。

以上の結果より、6'-ニトロ置換体の光退色はキノフタロンの場合と同様自己増感性一重項酸素により酸化され、退色が進行してゆくものと思われる。また、8'-ニトロ置換体の場合にはキノフタロン及び6'-ニトロ置換体と同様自己増感性一重項酸素の酸化分解の寄与とさらには、2-ニトロ-4'-(N, N'ビス置換アリル)アミノ-1, 1'-アゾベンゼン系染料<sup>4)</sup> にも見ら

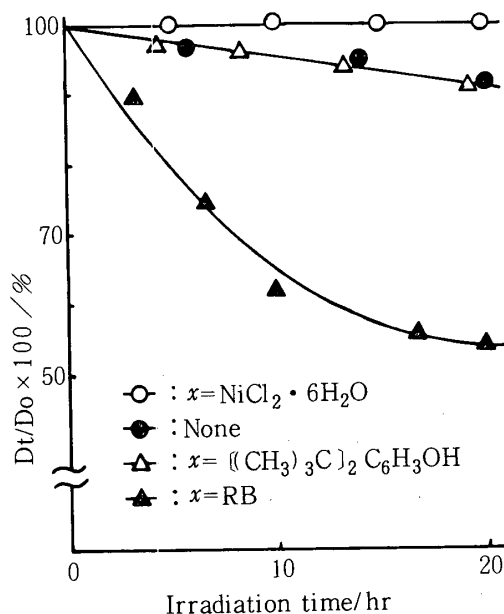
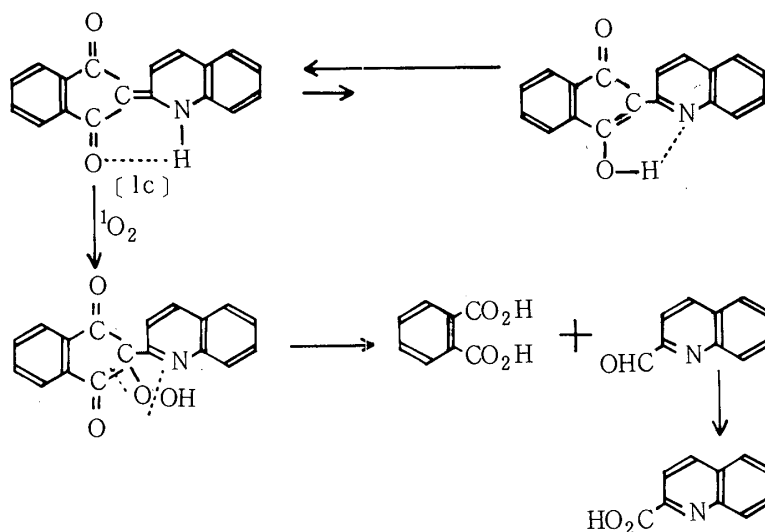


Fig. 1. Effect of various additives to the photo-oxidation of quinophthalone in Acetonitrile



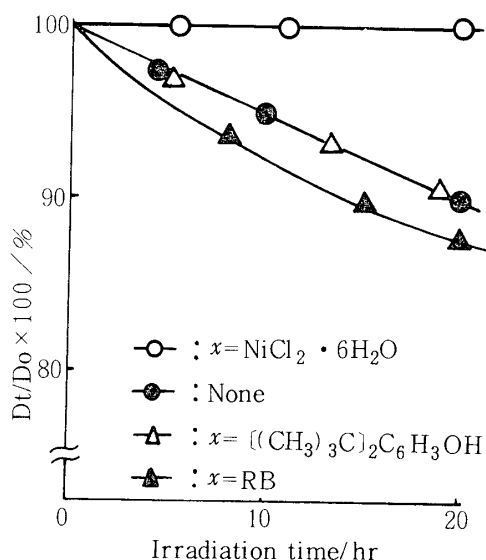


Fig. 2. Effect of various additives to the photo-oxidation of 6'-nitroquinophthalone in Acetonitrile

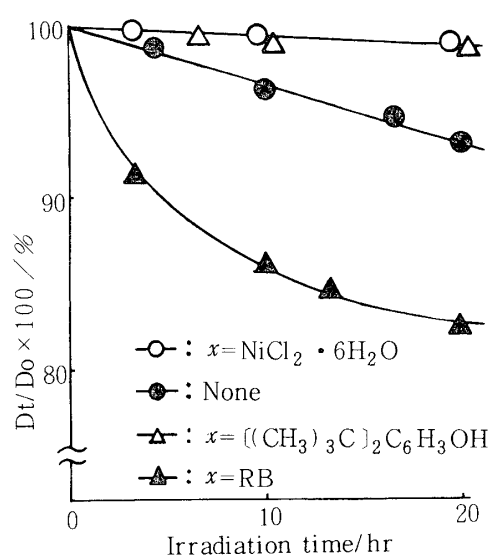
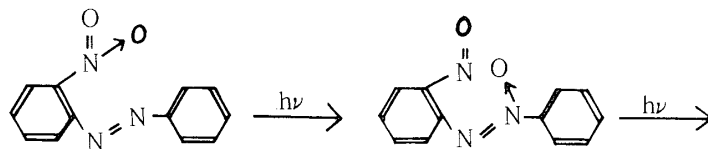


Fig. 3. Effect of various additives to the photo-oxidation of 8'-nitroquinophthalone in acetonitrile

れるようなニトロ基による位置特異的分子内酸化還元反応による光退色の寄与が同時におこっているものと思われる。



### 要 約

キノフタロン系染料の光退色におよぼすニトロ置換基の影響を溶液中で検討した。6'-および8'-ニトロ置換キノフタロン誘導体は、フタル酸無水物と6-および8-ニトロ2-メチルキノリン誘導体との縮合により合成した。6'-ニトロキノフタロンの光退色はローズベンガルなどの一重項酸素増感剤の存在下で加速され、塩化ニッケルなどの一重項酸素クエンチャーの添加により抑制された。また8'-ニトロキノフタロンの場合は、6'-ニトロ体と同様、一重項酸素増感剤の添加で加速され、そのクエンチャーの添加により抑制されたが、さらに2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールなどの酸化防止剤の添加によっても抑制された。この現象は6'-ニトロ置換体の光退色は自己増感性一重項酸素酸化の寄与が示唆され、8'-ニトロ体の場合には一重項酸素酸化に加えて分子内酸化還元反応の寄与が示唆される。

### 参 考 文 献

- 1) K. Venkataraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes" II, p.1179; III, p.454 (1970), Academic Press, New York.
- 2) O. Doebner, W. V. Miller, Ber., **16**, 2464 (1883).
- 3) Beilestein, **20**, 394.
- 4) 北尾梯次郎, 和多田幸夫, 松岡賢, 小西謙三, 日化, 937 (1974).
- 5) N. Kuramoto, T. Kitao, J. Soc. Dyers and Colourists, **95**, 257 (1979).
- 6) 織田博則, 島田恵造, 松岡賢, 北尾梯次郎, 日化, 1186 (1977).