

アリアルアゾナフトール系染料の光退色におよぼす 一重項酸素クエンチャーの寄与

織 田 博 則

Contribution of Singlet Oxygen Quencher to the Photofading of Arylazonaphthol Dyes

Hironori ODA

Summary

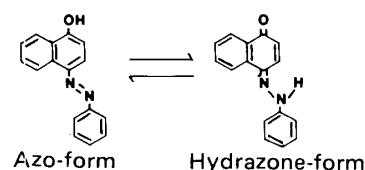
The effect of introduction of singlet oxygen quenching substituent, nickel sulfonate group, to the photofading of 4-arylazo-1-naphthol dyes that undergo direct and sensitized photochemical fading in solution by a singlet oxygen mechanism has been examined on silica gel. The nickel salts of 4-arylazo-1-naphthol-4'-sulfonic acid (7), Orange I, or 2'-sulfonic acid delivative (8) was prepared by (7) or (8) with nickel (II) chloride in water or ethylene glycol. The photofading of (7) and (8) were not inhibited by the addition of Nickel bis toluene sulfonate, singlet oxygen quencher, but the nickel salts of these dyes afforded protection against fading. Especially, the nickel salt of (8) was much stable against fading. It was suggested that the introduction of singlet oxygen quenching substituents, e.g. nickel sulfonate group, in the vicinity of attacked position by singlet oxygen is efficient for the protection of photofading of 4-arylazo-1-naphthol dyes.

緒 言

アゾ染料は発色団として1つ以上のアゾ基(—N=N—)を持ち、その数ははなはだ多く、実用される全合成染料の過半を占め、染料的应用範囲も最も広く、極めて重要な染料の一つである。

アゾ染料の合成には2つの基本的な反応があり、1つはアミノ化合物のジアゾ化反応でありもう1つはヒドロキシ又は、アミノ化合物とのカップリング反応である。ところで、アゾ染料の構造式は、通常、アゾ式をもって、表わされるが、理論的には図のようなアゾ型とキノン型との互変異性体の関係にあると考えられている。

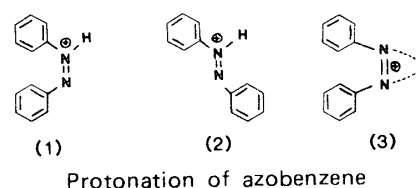
また、アゾ染料の応用範囲は、酸性染料、酸性媒染染料、直接染料、金属錯塩染料、塩基性アゾ染料、酢酸繊維用染料、不溶性アゾ染料(顔料)、アゾイック染料などに及んでいる。また、そのアゾ化合物の構造あるいは、化学的性質についても種々検討されており、例えば、そ



のうち最も簡単な化合物であるアゾベンゼンについては、トランスーシス異性化反応が検討され、一般にアゾベンゼンはトランス型が非常に安定であるが、光照射により、シス化することなどが種々検討されている。また、アゾ化合物のプロトン化については、例えば、シスとトランスーアゾベンゼンを強酸中に溶解した場合、図に示すような共役酸(1)と(2)は、得られるが、(3)のような一般的な共役酸は、得られないと報告されている。^{2) 3)}

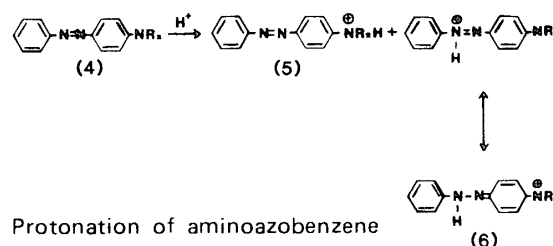
また、そのシスー共役酸(1)を暗室に2, 3日放置しておくるとトランス異性体(2)に変化し、更に、シスー共役酸(1)に光照射すると、Benzo [C] cinnoline に変化するが、この環化反応は、(1)と(2)のシスートランス平衡過程より遅いため、シスやトランス体の相対環化速度を求めることは出来ないと報告されている。²⁾

また、図のようなアミノアゾベンゼン(4)をプロトン化した際には、明らかに、ほとんどの場合、アンモニウム体(5)とアゾニウム体(6)の互変異性体が混在するが、アゾニウム体(6)は図に示すような共鳴により、安定化されている。⁴⁾



そして、その化合物(6)が共鳴安定化を起こすためには、アゾ結合における α -窒素原子にプロトン化するのではなく、 β -位の窒素へプロトン化する必要があるということもスペクトル的研究により、明らかにされている。

ところが、これらアゾ染料についての本質的な問題である光退色については、ほとんどその研究はみあたらず、更に、その光退色防止に関する方策については皆無に等しいのが現状である。そこで、ここではこれらアゾ染料の光退色機構を溶液中及び固相上で種々検討し、そのメカニズムを明らかにすると共に、その光退色に対する防止策も合わせて検討した。



実 験

2-1 供試染料の合成

オレンジ I (4-アリールアゾ-1-ナフトール-4'-スルホン酸)(7)については市販品を水からの再結晶により精製し、tlc で単一スポットであることを確認して用いた。

また、(7)の誘導体である4-アリールアゾ-1-ナフトール-2'-スルホン酸(8)については1.8gのo-アミノベンゼンスルホン酸を水20mlに溶解後4mlの濃塩酸を加え、0℃に氷で冷却後、1gの亜硝酸ナトリウムを水50mlに溶解した溶液を10℃以下で滴下し、ジアゾ溶液とし、次に1.4gの α -ナフトールを、1.5mlの水に0.5gの水酸化ナトリウムを溶解した溶液に加え、水20mlを更に添加した後5℃に冷却、上記ジアゾ溶液をゆっくり滴下後、5gの炭酸ナトリウムにより溶液をアルカリ性に保ち、10℃で1時間かきまぜ、更に80℃で1時間かきまぜた後、析出沈澱をろ過、水洗、水からの再結晶により精製し、tlc で単一スポットであることを確認して用いた。

元素分析値 C ; 54.56 % (54.86 %)
 H ; 3.10 % (3.14 %)

N ; 7.91 % (8.00 %)

()内は, $C_6H_{11}N_2O_2SNa$ としての計算値

2-2, オレンジ I (4-アリアルアゾ-1-ナフトール-4'-スルホン酸) 又は 4-アリアルアゾ-1-ナフトール-2'-スルホン酸のニッケル塩の合成

オレンジ I (4-アリアルアゾ-1-ナフトール-4'-スルホン酸) (7) 又は 4-アリアルアゾ-1-ナフトール-2'-スルホン酸 (8) 1 g を水 100 ml に加熱溶解後, 3.6 g の塩化ニッケルを水 100 ml に溶解した液を添加, 4 時間還流後, 冷却, 析出沈澱をろ過, 水洗後, 減圧乾燥し, 更に 80°C で減圧乾燥した.

また, エチレングリコール中におけるニッケル塩の生成法については染料 (7) 又は, (8) 1 g を塩化ニッケル 0.82 g を含む熱エチレングリコール中に添加, 4 時間還流後, 析出沈澱をろ過, 水洗後, 減圧乾燥した.

2-3, シリカゲル上での光照射

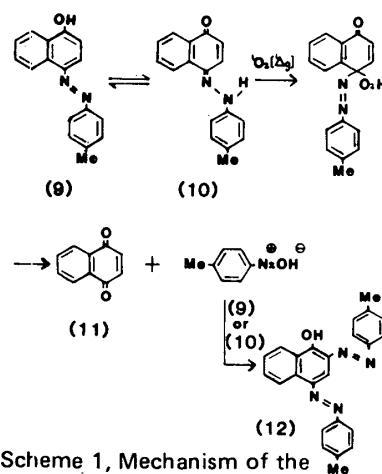
供試染料 (7) 又は (8) 及びそのニッケル塩の 2×10^{-5} mol 量を DMSO 10 ml に溶解し, その 20 μ l を tlc 用シリカゲルプレートの下端から 5 cm の位置にマイクロシリンジを用い滴下, また NTS 添加の系については, 2×10^{-3} mol/l の (7) 又は (8) の DMSO 溶液中へ 1.4×10^{-4} mol 量の NTS を添加し, 供試料溶液とした.

そして, これらプレートを光源から 3.5 cm の位置に固定し, 100 W 高圧水銀灯からの光をパイレックスガラス製水冷ジャケットを通して, 3 時間照射した. 露光後のプレートは, n-ブタノール-ピリジン-DMF-水-28%アンモニア水 (4 : 3 : 1 : 1 : 2, 容量比) 展開溶媒で 18 cm の位置まで上昇展開し, 未反応染料に基づくスポットと添加物や退色生成物のそれとを分離した後, tlc スキャナーを用いて染料変化量を求めた.

結果及び考察

3-1, アリアルアゾナフトール系染料の光退色

先に Griffiths ら⁵⁾は, 4-アリアルアゾ-1-ナフトール系染料のメタノール中における光退色挙動を検討し, この光退色が, メチレンブルーの共存下可視部光 (λ) 570 nm) 照射で加速され, 一重項酸素のクエンチャーである 1,4-ジアザビシクロ [2,2,2] オクタン (DABCO) の添加でそれが抑制され, 自動酸化防止剤である 2,6-ジ-tert-ブチルフェノールの添加によっては影響されないことを確認した. また, 9,10-ジフェニールアントラセンのエンド過酸化物の熱分解や, 次亜塩素酸ナトリウム-過酸化水素系を用いる化学的方法で発生させた一重項酸素によっても, 同様に, 退色が認められること, 及び, 重水素化溶媒 [D_2O-CD_3OD (1 : 1)] 中でも加速されることなどを確認し, 更に, その退色生成物として, 4-(p-トリルアゾ)-1-ナフトールの場合には, 1,4-ナフトキノン (11) と, トルエン-p-ジアズニウムイオンと原染料とのカップリング反応に由来すると思



Scheme 1, Mechanism of the photofading of 4-(p-tolylazo)-1-naphthol

われる2,4-ビス-(*p*-トリルアゾ)-1-ナフトール(12)を主として得たことから、この種の染料の光退色は、式1に示すような一重項酸素の関与する酸化機構で進行することを提案している。

また、1-アリアルアゾ-2-ナフトールをメタノール中酸素気流下で可視部光(λ)350 nm)を照射し、その一重項酸素の増感剤であるメチレンブルー(MB)、一重項酸素のクエンチャーであるDABCO、自動酸化防止剤である2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール(HP)、及び、ジアゾニウムイオンの安定剤である塩酸(HCl)や、1,5-ナフタレンジスルホン酸(NDS)などの添加条件下で、その退色と退色生成物を検索している。⁶⁾ その結果を表1に示す。

Table 1. Photofading products of 1-(*p*-tolylazo)-2-naphthol in methanol under oxygen atmosphere.^{a),b)}

Run No.	Additive ^{b)}	Irradiation time (hr.) ^{c)}	Reaction products (%)				
			<i>p</i> -Methyl-anisole	<i>p</i> -Anisic acid	Methyl <i>p</i> -anisate	4,4'-Dimethyl-biphenyl	Others
1	HCl	50	23.1	42.8	19.0	0.7	Chlorobenzene (trace)
2	HCl MB	24	21.8	35.7	18.7		Anisaldhyde (trace)
3	HCl HP	67	31.1	28.1	9.5	0	Recovered ^{d)}
4	HCl DABCO	(70)	1.2				Recovered 94.0
5	NDS	30	12.5		5.0	1.1	Recovered ^{d)}
6	NDS DABCO	(30)	3.9		0	0	Recovered 92.4

a) 500 ml of 4.0×10^{-3} mol/l solution, under oxygen atmosphere (20 ml/min.).

b) HCl (4.8×10^{-4} mol/l), Methylene Blue (MB, 1.4×10^{-3} mol/l), 2,6-Di-*t*-butylphenol (HP, 2.0×10^{-2} mol/l) 1,4-Diazabicyclo [2,2,2] octane (DABCO, 4.0×10^{-2} mol/l), 1,5-Naphtalenedisulfonic acid (NDS, 8.0×10^{-3} mol/l).

c) disappearance time of dye

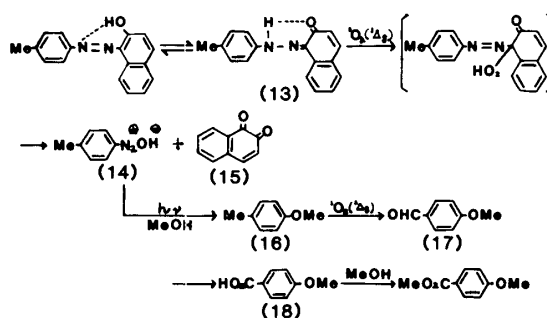
d) In No.4 and 6, starting material was recovered.

それによると、メタノール中酸素気流下における光退色主生成物は、*p*-メチルアニソールと、その酸化生成物に相当する *p*-アニス酸、及び、そのメチルエステルを得、更に、その *p*-アニス酸及び、そのメチルエステルの前駆体と考えられる *p*-アニスアルデヒドも少量であるが得ている。また、この条件下において、染料が完全に消失する時間を各条件下で調べているが、それによると、塩酸添加の系による染料単独の場合(No.1)には、その消失時間は50時間であるのに対し、一重項酸素の増感剤であるMBの添加時(No.2)では24時間と、その速度は約2倍程度に加速され、自動酸化防止剤であるHPを添加した場合(No.3)では、やや抑制されるが、一重項酸素のクエンチャーであるDABCOの添加時(No.4)には、70時間照射後も94%の原染料が回収されること、及び、ジアゾニウムイオンの安定剤をNDSに変えた場合にも、染料単独の場合(No.5)には、30時間光照射により、完全に染料が消失するのに対し、その系へDABCOを添加することにより(No.6)92.4%の原染料が回収されている。

以上の結果より、この1-(*p*-トリルアゾ)-2-ナフトールの溶液中における光退色は式2に示すような機構により進行していくものと考えられる。

すなわち、まず、アゾ-ヒドラゾン平衡混合物中、主としてヒドラゾン体(13)が一重

項酸素により攻撃を受け、エン型中間体を経て、トルエンジアゾニウムイオン (14) と、1,2-ナフトキノン (15) に分解し、その (14) は、溶媒であるメタノールと反応し、*p*-メチルアニソール (16) になり (16) が更に一重項酸素により酸化され、*p*-アニスアルデヒド (17) となる。更に酸化が進むと、*p*-アニス酸 (18) にまでなり、その (18) がメタノールと反応して、*p*-アニス酸メチル (19) にまでなるものと思われる。



Scheme 2, Mechanism of the photofading of 1-(*p*-tolylazo)-2-naphthol in methanol

3-2, 4-アリールアゾ-1-ナフトール系染料の光退色に及ぼす一重項酸素クエンチャーの影響

3-1 節により、4-アリールアゾ-1-ナフトールの溶液中における光退色は、主として自己増感性一重項酸素酸化によることを述べたが、その退色を抑制するためには、一重項酸素クエンチャーの添加、あるいは導入することが有効であり、一般に一重項酸素クエンチャーとしては、カロチン類、フェノール類、第三級アミン類、ニッケル錯塩等があるが、カロチン類は光に弱く、第三級アミン類は強塩基性であり、ニッケル錯塩は有色性であるなど、種々の問題点をかかえている。

ところが、以前筆者⁷⁾により開発されたトルエンスルホン酸のニッケル塩は無色性であり、また、有効な一重項酸素クエンチャーであることがみいだされた。そこで、ここでは、そのトルエンスルホン酸のニッケル塩を分子間クエンチャーのモデルとして用い、更に、その染料の分子内へニッケル塩を導入した染料を合成し、その光退色に及ぼす、分子間及び分子内ニッケル塩の効果を検討すると共に、染料分子内へのニッケル塩導入に伴う、その色調変化についてもあわせて検討を試みた。

まず、4-アリールアゾ-1-ナフトール系染料のモデル化合物として、オレンジ I (4-アリールアゾ-1-ナフトール-4'-スルホン酸) (7) と、その誘導体である 4-アリールアゾ-1-ナフトール-2'-スルホン酸 (8) を選び、染料 (7) の場合には市販品を用い、染料 (8) の場合には、*o*-アミノベンゼンスルホン酸をジアゾ化した後、 α -ナフトールとカップリングすることにより得た。また、これらの染料のニッケル塩については、水中及びエチレングリコール中で合成し、水中における合成法は、染料に対して 5 倍量の塩化ニッケルを反応させ、エチレングリコール中については、1.2 倍量を反応させた。そして、それらの染料について、tlc 用シリカゲルプレート上でパイレックスフィルター光 (λ) 300 nm を 3 時間照射した後、その変退色の度合を tlc スキャナーを用いて求めた。その結果を表 2 に示す。

それによると、染料 (7) の場合、染料単独では完全に退色し、それにトルエンスルホン酸のニッケル塩 (NTS) を添加した場合にも、その退色率は、100%とその添加効果がみられなかったが、そのニッケル塩になると、水中における反応物については 1%程度、その抑制がみられ、エチレングリコール中における反応物になると 21%と、かなりの抑制効果がみられた。また、染料 (8) についても、染料 (7) の場合と同様な傾向がみられ、染料単独の場合にはその退色率は 98%であるのに対し、NTS 添加時では 97%、その水中における塩化ニッケルと

Table 2. Photofading of 4-arylo-1-naphthol derivatives on silica gel.^{a)}

Run No.	Dye	Additive	Irradin. time (hr.)	Colour	Conversion (%)
1	(7)	None	3	Orange	100
2	(7)	NTS	3	Orange	100
3	(7-Ni)	None	3	Orange	99
4	(7-Ni)	None	3	Black	79
5	(8)	None	3	Orange	98
6	(8)	NTS	3	Orange	97
7	(8-Ni)	None	3	Orange	94
8	(8-Ni)	None	3	Black	52

a) In all runs, the TLC silica gel plates which dropped 20 μ l of dye solution (2×10^{-3} mol/l) in DMSO were irradiated for each time, with filtered radiation ($\lambda > 300$ nm) at 30°C. The plates were kept at a distance of approximately 3.5cm from the light source.

b) The reactant of dye with $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in H_2O .

c) The reactant of dye with $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in ethylene glycol.

d) NTS concentration, 1.4×10^{-2} mol/l.

の反応物になると94%程度になり、更に、エチレングリコール中での反応物になると、その退色率は52%と、顕著なその抑制効果がみられた。

ところが、染料分子内へのニッケル塩導入に伴うその色調変化については、水中におけるその反応物の場合は、その色調は染料自身の色調と変わらないのに対し、エチレングリコール中での反応物では、かなりの変化がみられ、染料(7)、(8)とも黒色を示した。

この理由については、そのニッケル含有量が、水中反応物では、染料：ニッケル=2：1の割合になっているのに対し、エチレングリコール反応物では、その含有量が水中反応物に比べて多いことより、エチレングリコール反応物については、ニッケルの分子内スルホン酸基へのキレート化のほかに、アゾ基と水酸基による二分子間キレート化も、同時に起こっており、それにより色調変化をきたしているものと思われる。

以上の結果より、これらアゾ系染料の光退色を抑制するためには、染料分子内へのニッケル塩の導入が望ましく、特に、その一重項酸素に対する活性部位近くへの導入が、非常に有効であることを示唆している。また、その導入条件については、水中よりもエチレングリコール中などのような、過酷な条件下における導入法が望ましく、それに伴う色調変化は、その分子内の水酸基を、メトキシ基などのニッケル金属とキレート化を起こすことが困難な置換基に変えることにより、防止できるものと思われる。

総 括

アゾ系染料は極めて重要な染料の一つであり、以前から種々の研究がなされているが、本質的な問題である光退色についてはほとんど研究がなされておらず、更に、その光退色防止に関する方策については皆無に等しい。そこで、ここでは、これらアゾ系染料の光退色防止を試みた。

まず、その光退色機構については、一重項酸素の増感剤を添加した場合、その退色は加速され、一重項酸素のクエンチャー添加では、それは抑制されるが、自動酸化防止剤の添加によっては影響を受けないことより、その染料は、自己増感性一重項酸素酸化により光退色をうける。

そこで、そのアゾ系染料の光退色を防止するためには、一重項酸素のクエンチャーの導入が有効な手段になると思われ、以前、その有効性の確認されたトルエンスルホン酸のニッケル塩を分子間クエンチャーとして用い、更に、染料の分子内スルホン酸基へニッケル塩を導入した染料を合成し、その光退色に及ぼす、分子間及び分子内ニッケル塩の効果を検討した。モデル化合物として、一重項酸素の攻撃を受ける位置より離れた位置にスルホン酸基をもつ染料オレンジ I と、オレンジ I の誘導体で、一重項酸素の攻撃を受ける近くにスルホン酸基をもつ染料を選び、これら染料のニッケル塩の合成は、水中及びエチレングリコール中で塩化ニッケルを反応させることにより合成した。

その結果、分子間クエンチャーを用いた場合は、退色の抑制効果はほとんどみられなかったが、染料分子内へニッケル塩を導入した場合には、退色の抑制効果がみられた。その内でも、水中における反応物よりも、エチレングリコール中反応物の方が大きく、更には、一重項酸素の攻撃を受ける近くにスルホン酸基のある場合の方が著しく大きい。ところが、染料分子内へのニッケル塩導入に際し、水中における反応物の場合は染料自身の色調と変わりが無いのに対し、エチレングリコール中での反応物では、かなりの色調変化がみられ、黒色を示した。この理由は、エチレングリコール中反応物の場合は、水中反応物に比べてニッケル塩の含有量が多いため、ニッケルの分子内スルホン酸基へのキレート化のほかに、アゾ基と水酸基による、二分子間キレート化も同時に起こるため、色調変化をきたしているものと思われる。

文 献

- 1) K. Venkataraman: "The Chemistry of Synthetic Dyes", vol. III p.249 (1970).
- 2) J.H. Collins and H.H. Jaflé: J. Am. chem. Soc., **84**, 4708 (1962)
- 3) G.E. Lewis: J. Org. chem., **25**, 2193 (1960).
- 4) G.E. Lewis: Tetrahedron, **10**, 129 (1960), M. Isaks, H.H. Jaflé; J. Am. chem. Soc., **86**, 2209 (1964).
- 5) J. Griffiths and C. Hawkins: J. Chem. Soc., Penkin II, **1977**, 747.
- 6) 蔵本暢浩, 北尾悌次郎: 日化, **1977**, 258.
- 7) 織田博則, 北尾悌次郎: 日化第44秋季年会予稿集II, P. 168 (1981).