

## 合成色素と色

## Synthetic Dyes and Color

上川合朋恵, 會川義寛, 荒井貞夫\*

Tomoe KAMIKAWAI, Yoshihiro AIKAWA, Sadao ARAI\*

(お茶の水女子大学, 東京医科大学\*)

## 1. はじめに

人は物を色で認識し, その裏に物の本質があると思索してきた. 色即是空である. しかし人が色を使用しはじめたのは動植物の色素や鉱物を利用する様になつてからであり, 前者は主に $\pi$ 電子を, 後者は主に  $d$  電子を用ゐて色を出してゐる. 人は木材・金属に生活材料を求め, 動植物に食物と医薬を求めた. 薬用植物の多くは色が着いてゐる. 紅藤, 赤芍, 紅花, 大薊, 茜草, 黄連, 黄柏, 大黄, 黄耆, 陳皮, 鬱金, 金銀花, 連翹, 蒲公英, 紫花地丁, 紫草, 青蒿, 青黛, 龍胆草などである. 色は味や香とともに植物が薬用であることのひとつの指標となつてゐる.

19世紀半ばにアニリンやフタル酸などから合成色素が作られ始めた. また, 生物はすべて細胞を基礎として構成されていることが判明し, 病原体は単細胞の細菌からなることも知られてきた. その際, 細菌を顕微鏡で見るためには染色が不可欠であつた. 染色はメチレンブルーやサフラニン, クリスタルバイオレットなどの合成色素を用ゐて行なふ. これによりグラム陽性菌や陰性菌の分類が可能になつた. 20世紀に入り, これらの染色は色素が微生物に結合することによりなされることが注目され, これが微生物の発育を抑制しうることが判明した. 合成医薬品の黎明である.

これらの合成色素の機能はいづれもその分子の電子が移動しやすいことに基づいてゐる. 本稿では典型的な合成色素と色の関係について解説する.

## 2. 色の概念

可視光のスペクトルは 380nm~780nm の波長に対応する連続無限大の次元を有する. ところが, この連続スペクトル光を受容する人間の目は, この無限大の次元をわづか 3次元にまで縮退す

る. すなはち R (赤), G (緑), B (青) の光の 3原色である. さうでもしなければ無限量の情報処理など出来はしない. いま假に白色を 1 で, 黒色を 0 で象徴すれば,  $R + G + B = R + C = G + M = B + Y = 1$  となり, したがつて, R (赤) 色の光を吸収する色素は C (青緑) =  $1 - R$  の色に見え, G (緑) 色の光を吸収する色素は M (赤紫) =  $1 - G$  の色に, B (青) 色の光を吸収する色素は Y (黄) =  $1 - B$  の色に見えることがわかる. 勿論この逆も成り立つ. この RGB の補色, Y (黄), C (青緑), M (赤紫) を色の 3原色といふ. パソコンのディスプレイでは光の 3原色が, プリンタでは色の 3原色が用ゐられてゐる.

## 3. 分子構造と色

顔料の色は主に  $d$  軌道エネルギーの配位子場分裂に基づく  $d-d$  遷移光子吸収によるものであり, 染料の色は多くは $\pi$ 電子エネルギー分裂に基づく $\pi-\pi^*$ 遷移による. 本稿では $\pi-\pi^*$ 遷移による色のみを取り上げる.

## (1) 共軛長さによる色

共軛二重結合を持つエチレン (171 nm) やイソプレン (220 nm) は $\pi$ 電子を有するにもかかわらず色を持たない. ところがこの共軛二重結合がさらに長くなれば色が着いてくる. これは共軛範囲が拡がり,  $\pi$ 電子が動ける領域が大きくなつたからである.

自由電子モデルによれば, 共軛電子は井戸型ポテンシャル中の電子として近似される. 長さ  $L$  の井戸型ポテンシャル中の電子エネルギーは量子化されて

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \quad \text{ただし, } k_n = n \frac{\pi}{L} \quad (1)$$

であるが, 共軛系を形成する  $p_z$  軌道数を  $N$  とすれば共軛長さ  $L$  は  $L = Na$ ,  $\pi$ 電子数も  $N$  としてこれを偶数とし  $N = 2n$  とすれば, LUMO (最低空

準位 $\varepsilon_{n+1}$ ・HOMO (最高被占準位 $\varepsilon_n$ )間のエネルギー差 $\Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n$ は,

$$\Delta\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \frac{1}{N} \left(1 + \frac{1}{N}\right) \quad (2)$$

となり, 光吸収エネルギーは共軛の数  $N$  が大きければこれに反比例して小さくなる.

逆に, 共軛電子を原子に束縛された原子軌道を基に近似すれば (強束縛近似), 原子軌道間の共鳴積分を用いた単純 Huckel 法で吸収エネルギーを求めることができる. この近似では,  $n$  番目の軌道エネルギー $\varepsilon_n$ は

$$\varepsilon_n = \alpha + 2\beta \cos \frac{n\pi}{N+1} \quad (3)$$

なので, エネルギー差 $\Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n$ は,  $N = 2n$  とすれば,

$$\Delta\varepsilon = -2\pi\beta \frac{1}{N} \left(1 - \frac{1}{N}\right) \quad (4)$$

となり, やはり共軛の数  $N$  が大きければ光吸収エネルギーはこれに反比例して小さくなる. (2), (4)式を比べると

$$2\pi\beta = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \quad (5)$$

であることがわかる. 波長が  $2a$  の波に相当してゐる.

吸収波長 $\lambda$ は,

$$\lambda = 2\pi\hbar/\Delta\varepsilon = -(c\hbar/\beta)N \quad (6)$$

であり, 共軛数  $N$  に比例して長くなる.  $\lambda N$  は約 20 nm である.

## (2) 置換基による色

ベンゼン (254 nm) はヘキサトリエン (256 nm) と同様に色を持たない. このベンゼンを基本にして, どのような置換基を導入すれば発色するかが検討されてゐる.

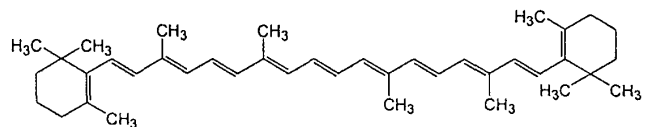
$\pi$ 電子共軛系に  $p_z$  軌道を 2 個提供すると同時に,  $\pi$ 電子数も 2 個追加する型の置換基, すなはち  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}=\text{NH}$ ,  $-\text{CH}=\text{O}$ ,  $-\text{N}=\text{NH}$  などを発色団 chromophore といふ. これに対し,  $p_z$  軌道を 1 個しか提供しないのに電子は 2 個追加する型の置換基, すなはち  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $\text{Cl}$  などを助色団 auxochrome といふ. 発色団は共軛長さを大きくし, 助色団は電子数/共軛長さ

比を大きくする. いずれも極大吸収波長を長波長側に移動させて発色を助けるが, これを深色効果 bathochromic effect といふ. 多くの場合濃色効果 hyperchromic effect (吸収強度の増大) を伴ふ.

## 3. 色素の種類

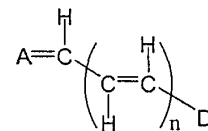
### (1) ポリエン polyene

ポリエン  $\text{H}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{H}$  の  $n$  を増加させると, 共軛炭素数  $N = 2n$  も同じく増加し, 前節で述べた機序により深色化する. カロテノイド carotenoid はポリエン構造を有する黄, 橙から赤色の天然色素で, 胡蘿蔔 carrot, 蕃茄 tomato, 南瓜 pumpkin などの緑黄色野菜に含まれる. 典型的カロテノイドである  $\beta$ -カロテンは 11 個の共軛二重結合 ( $N = 22$ ) を持つ赤味を帯びた黄色結晶 (450 nm) で, マーガリンなど食品の黄色色素として用ゐられてゐる.

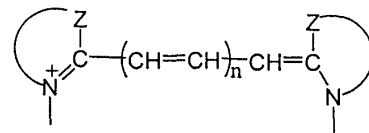


### (2) シアニン cyanine

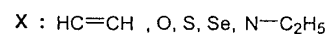
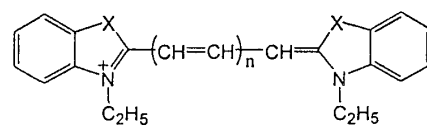
ポリエンの両側にそれぞれ電子供与体 D と電子受容体 A が共軛して結合した色素をポリメチン色素といふ.



ポリメチン色素の A と D が共に複素環として共軛系の一部をなす場合をシアニン色素といふ.

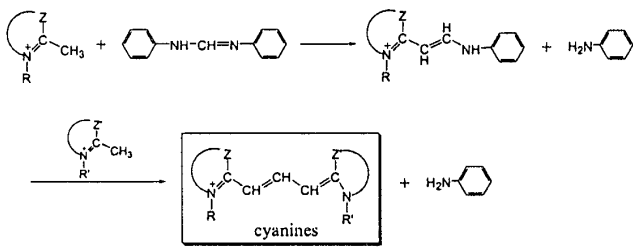


以下に例を示す.



共軛二重結合系の長さ, 複素環や置換基の種類の異なる多くのシアニン色素が合成されてゐる.

シアニンは 2-メチル-ヘテロ環四級塩と N,N-ジフェニルホルムアミジンの反応で得られる。

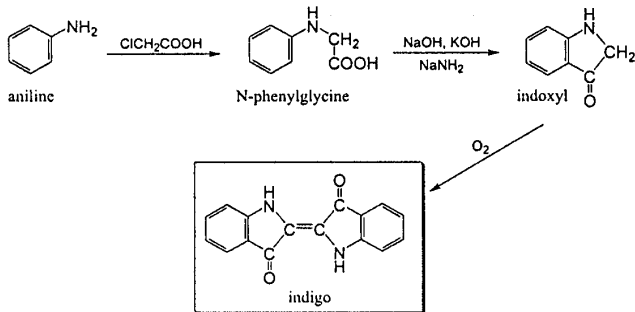


シアニン色素は代表的な写真用増感剤である。

### (3) インジゴ indigo

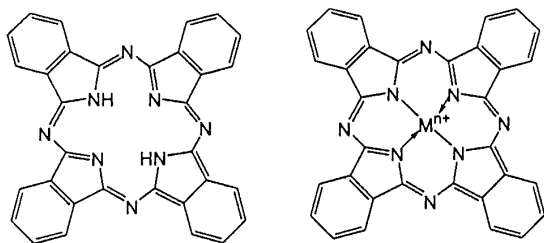
インジゴは濃青色の天然染料である。藍にはインジゴの前駆体であるインジカン（インドキシル D-グルコシド）が含まれてをり、これを発酵によりインドキシルとグルコースに分解し、さらに、空気酸化することでインジゴを得る。しかし現在では工業的に合成されてゐる。

アニリンとクロロ酢酸を反応させ N-フェニルグリシンとし、次にアルカリ融解でインドキシルを得る。ついで、これに空気を通じて酸化しインジゴを合成する。

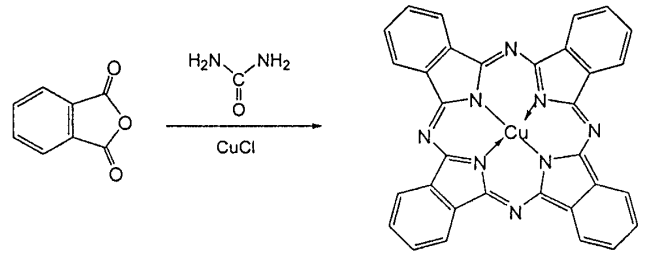


### (4) フタロシアニン phthalocyanine

フタロシアニンはクロロフィルに似た大環状構造を持つ青色の色素で、鮮やかな色と化学的安定性、さらに耐光性に優れるため色素中最高級の銘柄と評価されてゐる。フタロシアニンの中心にある 2 つの水素原子は金属イオンと置き換へることができる。

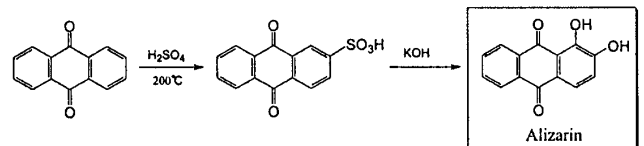


金属イオンおよび置換基の種類によつて、青色を中心に赤みのある青色から緑色まで変はる。銅フタロシアニン（フタロシアニンブルー）は非常に安定な青色有機顔料である。その塩素置換体であるフタロシアニングリーンと共に新幹線の色に利用されてゐる。銅フタロシアニンは無水フタル酸と尿素及び塩化銅（I）を加熱反応させて合成する。

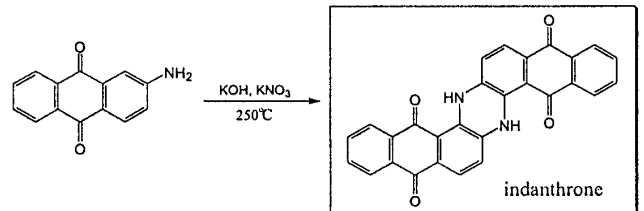


### (5) キノン quinone

キノン誘導体は生物の色素に多く含まれる。茜の根に含まれる Alizarin アリザリン（1,2-ジヒドロキシアントラキノン）も天然色素として古くから利用されてゐる。現在はアントラキノン-2-スルホン酸のアルカリ融解で工業的に合成される。



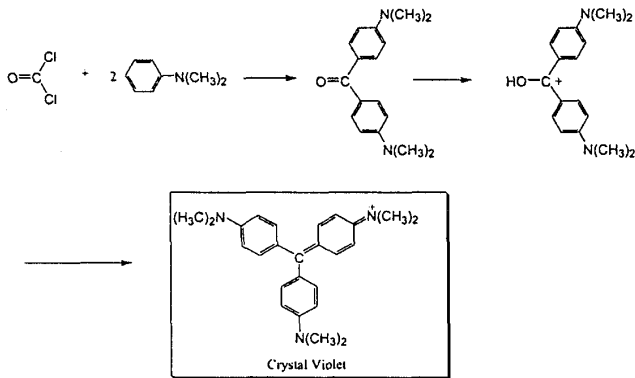
アントラキノン系の色素は深色性であり、耐光堅牢性も高く色鮮やかである。インダントロンは熱や光に対して非常に安定な青色染料である。2-アミノアントラキノンをアルカリ溶解し合成される。



### (6) トリフェニルメタン triphenylmethane

トリフェニルメタン系色素は耐光性や耐アルカリ性が低い。しかし色が鮮明でかつ安価である。代表的な色素として Crystal Violet がある。これは塩化亜鉛を触媒に用ゐて、ホスゲンと 3

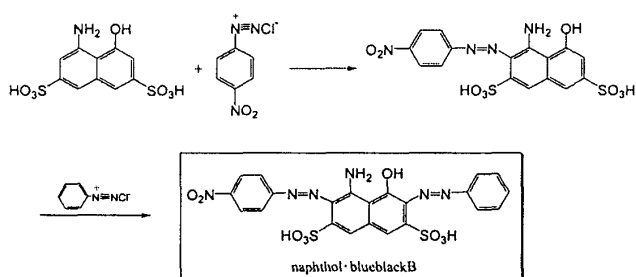
分子の N,N-ジメチルアニリンを縮合する 1 工程で合成でき、経済的である。クリスタルバイオレットは、溶液の酸性が増すにつれて紫→緑→黄色に変化するので、酸塩基滴定の指示薬としても利用されてゐる。



### (7) アゾ azo

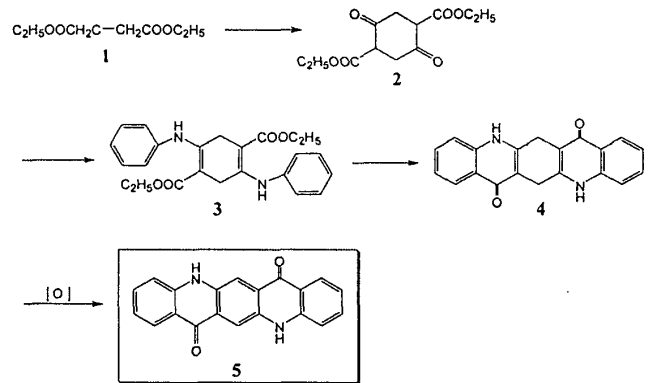
-N=NH を発色団とし、さらにこれが-N=N-の形を取って両側に共軛系を持つ色素をアゾ色素といふ。他の発色団・助色団と組み合わせることによって多くの種類があり、またその合成が容易であることから合成色素の最多数を占める。合成は芳香族アミンのジアゾ化 diazotization とアゾカップリング azo coupling の二段階からなる。第 1 段階は、芳香族アミンの塩酸塩と亜硝酸ナトリウムとの反応 (5°C以下) で、ジアゾニウム diazonium 塩を作る (ジアゾ化)。第 2 段階は、ジアゾニウムイオン (親電子性) と、電子供与性基 (OH 基や NH<sub>2</sub> 基など) を持つフェノール類や芳香族アミンとの反応で、アゾ化合物 azo compound を得る (アゾカップリング)。

8-アミノナフトール-3,6-ジスルホン酸を、酸性下で p-ニトロフェニルジアゾニウムと、さらにアルカリ性下でフェニルジアゾニウムと二段にカップリングを行なふと、ナフトール・ブルーブラック B (黒色染料) が得られる。

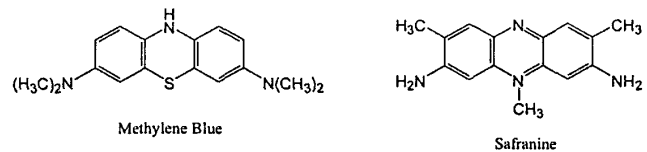


### (8) その他

キナクリドン (5) は堅牢性に優れた鮮やかな赤色の有機顔料である。琥珀酸ジエチルの縮合閉環で得たサクシニル琥珀酸ジエチルをアニリンと反応させて 2,5-ジアニリノ-3,6-ヒドロテレフタル酸ジエチルとし、これを高沸点溶媒中で加熱して縮合環化してジヒドロキシキナクリドン 4 とした後、酸化してキナクリドンを得る。



メチレンブルー Methylene Blue やサフラニン Safranin も多用されてゐる色素である。



### 4. おはりに

合成色素は着色剤としてのみならず酸化還元触媒や、最近では有機半導体または伝導体として電子写真やエレクトロニクス分野にも用いられてゐる。

### <参考文献>

1. Heinrich Zollinger, "Color Chemistry, Second, revised edition", VCH, 1991.
2. M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, 1969.
3. E. Heilbronner and H. Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung", Verlag Chemie, GmbH, 1968.
4. W. A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids", W.H. Freeman and Company, 1980.
5. 飛田満彦「色彩科学」丸善, 1998.