

キナクリドンおよびその類似化合物の色と化学構造

横 山 泰 一
岩 本 英 次

Color and Structure of Quinacridone and its Aza-Analogs

Yasukazu YOKOYAMA
Eiji IWAMOTO

The solid colors and absorption spectra of quinacridone (1), its aza-analogs pyrido [2, 1-b] pyrido [1', 2': 1, 2] pyrimido [4, 5-g] quinazoline-7, 15-dione (2) and pyrido [1', 2': 1, 2] pyrimido [4, 5-b] acridine-7, 15-dione (3), and some derivatives of these have been investigated to elucidate the relationship between color and structure. Bathochromic shift observed in the solid state follows the order $\underline{1} > \underline{2} > \underline{3}$, while absorption maximum in concentrated sulfuric acid solution increases in the order $\underline{1} > \underline{3} > \underline{2}$. Substituent groups on $\underline{2}$ and $\underline{3}$ give little effect on their solid colors and absorption band wavelengths. In contrast, the solid colors of quinacridone derivatives vary with the positions of substituents, but it is not necessarily the case with absorption band wavelengths. The results of this study suggest that the solid colors of quinacridone derivatives are much affected by the steric hindrance of substituents to intermolecular hydrogen bondings.

1. はじめに

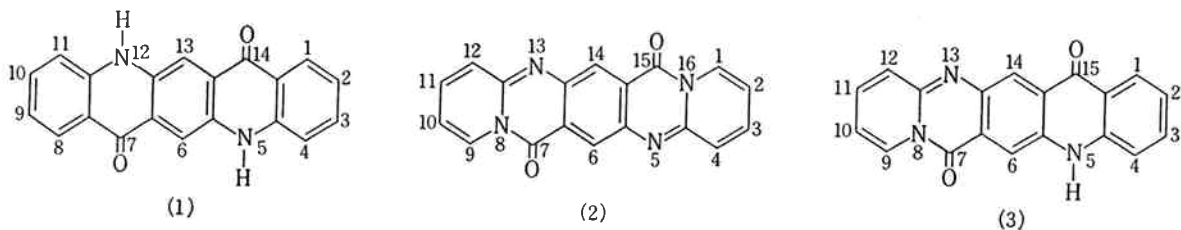
キナクリドン(1)は高級赤色顔料としてすぐれた性質を持っているため、塗料、印刷インキ、およびプラスチック着色の分野に幅広く使用されており、合成化学の分野の対象として広く研究されている¹⁾。また、単純な化学構造でありながら深い色を持ち、化学構造と吸収スペクトルの研究対象としても興味もたれている²⁾。色-吸収スペクトル-化学構造の三者を結びつけることが試みられている³⁾が、(1)の化学構造と色の関係を固体色と溶液の吸収スペクトルから明らかにしようとした報告はない。J. Griffiths は色と化学構造について論じた著書において donor-acceptor chromogens の一つに(1)を例示

しており⁴⁾、(1)の誘導体および類似化合物の発色機構を明らかにすることは興味深い。我々はすでに前報においてキナクリドン類似化合物(2)および(3)を合成し、顔料特性について報告した⁵⁾。本報告では(2)、(3)およびそれらの誘導体の化学構造と色を(1)およびその誘導体と比較することにより、色と吸収スペクトルと化学構造の関連を明らかにしようとした。

2. 実 験

[1] 試 料

化合物(1)には Rubicron Red 500 RS (東洋曹達工業 K.K.) を用い、(1)の誘導体¹⁾、(2)およびその誘導体^{5a,b)}、(3)およびその誘導体^{5c)}、(6)⁶⁾、および (7b)⁷⁾、



式 1

はそれぞれすでに公表されている方法、またはそれに準じた方法により合成した。(7a) は N-フェニルアントラニル酸をポリリン酸中で140°Cに2時間加熱したのち、水で希釈して合成した。

[2] 色の測定 (測色)

固体色の測定には、粉末をガラス板にはさんで測色する方法と、セルロースアセテートブチレート (CAB) を用いてペーストを作成したのち白色紙験紙上に塗布した色票を測色する方法とを採用した。測色には測色色差計 AU-CH-1 型 (スガ試験機 K.K.) を用い、分光反射率の測定には日立分光光度計 EPS-3T 型を使用した。分光反射率曲線から日立三刺激値計算器139-0660により三刺激値を計算した。測色結果を C. I. E. 色度図にプロットして主波長 (λ_d) を求めた。

[3] 吸収スペクトル

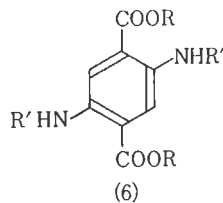
溶液色の吸収波長を可視スペクトルの吸収極大値で表示した。測定には日立分光光度計 EPS-3T 型を使用し、溶媒には試薬特級のメタノール、アセトン、および濃硫酸を用いた。

3. 結 果

[1] Donor-Acceptor Chromogens

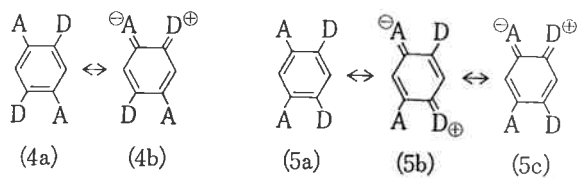
ベンゼン核に2個の電子供与性基 (electron donor) と2個の電子吸引性基 (electron acceptor) とが結合した場合に、下記(5)より(4)の構造の方が著しい深色性を示すことから、その発色機構には共鳴理論に代わって donor-acceptor 理論が提唱されている⁴⁾。(4)の典型的な化合物であり、(1)の中間原料である(6)について色と置換基との

Table 1 Colour and constitution of (6)

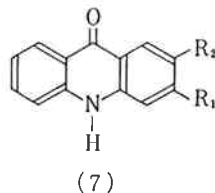


(6)	R	R'	Solid state		Solution in methanol nm (ϵ)
			appearance	λ_d nm ^{a)}	
a	C ₂ H ₅	-C ₂ H ₇	red	612	
b	C ₂ H ₅		red	630	
c	CH ₃		orange	610	
d	H		dark reddish purple	-497	457 (5900)
e	H		dark greyish purple	-502	471 (6800)
f	H		dark purple	-495	466 (6500)
g	H		dark blueish purple	-494	453 (5100)
h	H		deep red	650	449 (7600)
i	H		dark red	-494	442 (6200)
j	H		dark purple	-504	440 (5900)

a) Obtained from C. I. E. Chromaticity Diagram.
Negative values represent complementary wavelength.



式 2



a : R₁=H, R₂=H

b : R₁=CO₂H, R₂=NH-

式 3

相関を検討した。化合物(6)は有機溶媒に溶けやすいため、粉末の状態で測色し、C. I. E. 色度図から主波長(λd)を求めた。メタノール溶液で可視スペクトルを測定し、吸収極大を溶液色の波長とした。置換基と物体色および溶液色との関係を Table 1 に示す。カルボニル基においては、固体色および溶液色ともに、カルボニル基の電子吸引性の大きさ -COOH > -COOC₂H₅ > -COOCH₃ の順に深色性が増加している。一方、アミノ基においては、溶液色でフェニル基上の電子供与性の順 -OCH₃ > -CH₃ > -H > -Cl に極大吸収が長波長側に移動している。固体色では同置換位置ではこの傾向があるが、溶液色ほど明確ではない (Fig. 1)。この相違は、固体色が単に吸収極大波長のみでなく、吸収強度や吸収波長幅によってきまる^{3a, 8)}ためと考えている。

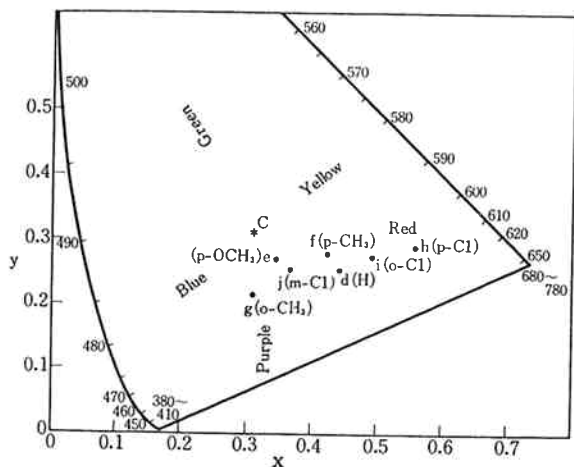


Fig. 1 Chromaticity Diagram plots of colorimetric values of (6d~j)

The solid line represents the colors of the spectrum, with numbers indicating the various wavelengths. The point C in the diagram represents standard CIE illuminant C

[2] (1)およびその類似化合物の色と化学構造

化合物 (7a) は無色の固体であり、これにカルボキシル基とアミノ基とが結合してはじめて可視部に吸収を示すようになる (Fig. 2)。化学構造をみると、(2)では(1)の >C=O 基が -CON< 基で置き代わったため電子吸引性が減少し、浅色移動すること、および(3)では片側の

みが置き換わっているため(1)と(2)の中間色となることが推定された。(1), (2), および(3)を CAB ラッカーを用いて白色試験紙上に展色し、分光反射率曲線を測定した。その結果を Fig. 3, 4, 5 に示す。青紫色領域の波長 (400 ~ 440 nm) の反射率は(1) > (3) > (2) の順であるが、(3)では黄色領域の反射率が(1)や(2)と比較して大きいため視感での深色性の順位は(1) > (2) > (3) となる。分光反射率から求めた測色結果 (Table 2) と一致する。Fig. 6 にそれぞ

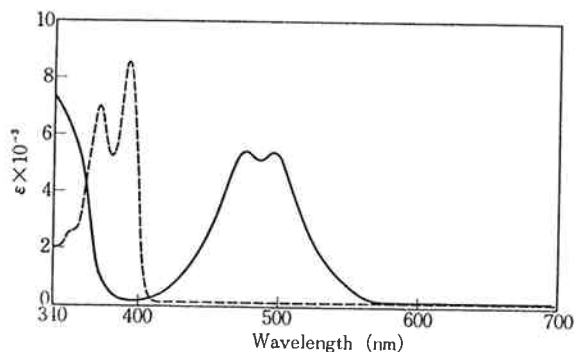


Fig. 2 Visible spectra of (7a): dashed line and (7b): solid line

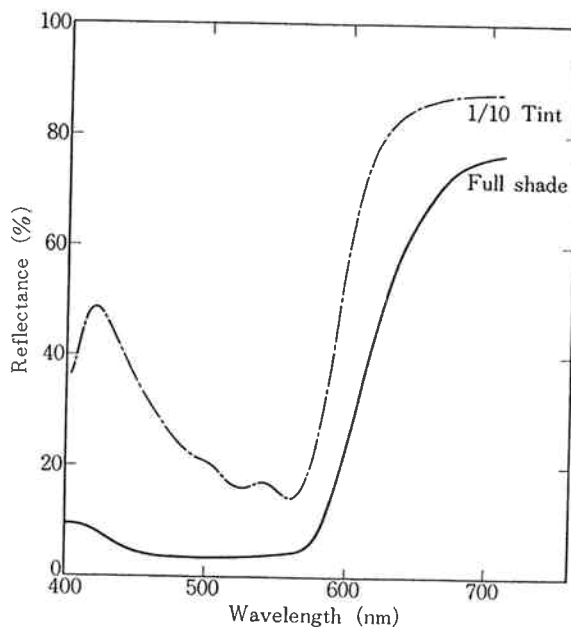


Fig. 3 Reflectance spectra of (1)

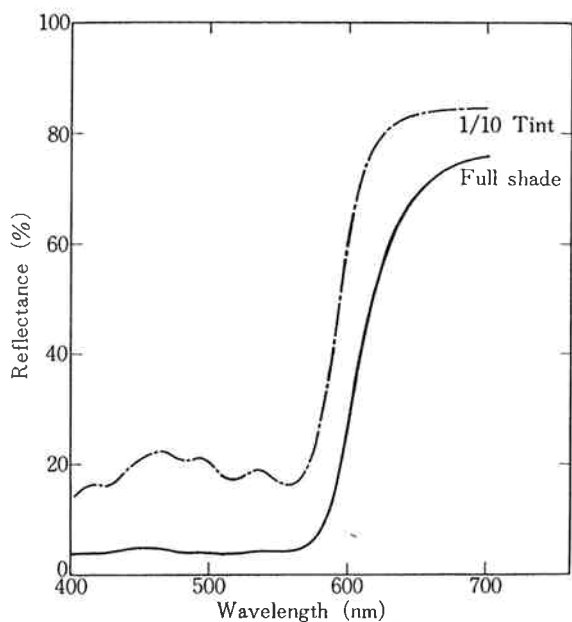


Fig. 4 Reflectance spectra of (2)

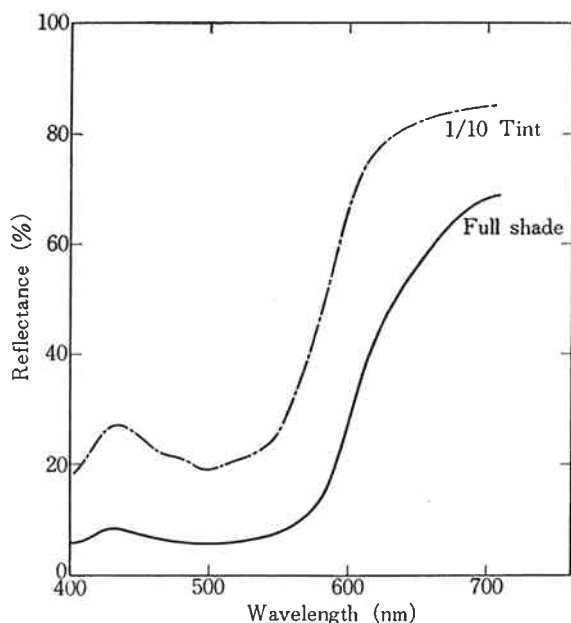


Fig. 5 Reflectance spectra of (3)

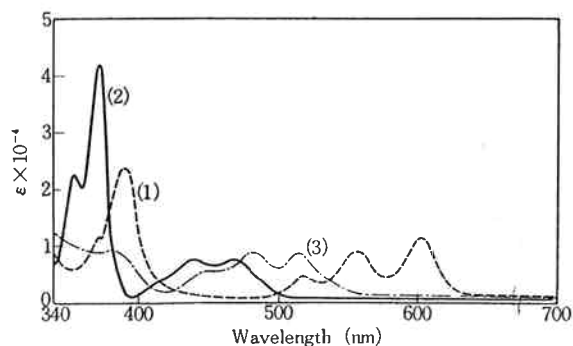


Fig. 6 Visible spectra of (1), ----; (2), —; and (3), - · - · -

Table 2 Colorimetric values^{a)} of (1), (2) and (3) in CAB lacquer

Pigments	x	y	Y	λd (nm)	Pe (%)
(1) Full	0.541	0.308	12.0	630	59.0
1/10 Tint	0.395	0.263	30.6	-499	37.7
(2) Full	0.550	0.314	12.7	619	63.0
1/10 Tint	0.438	0.315	30.4	619	33.2
(3) Full	0.495	0.324	14.6	610	51.5
1/10 Tint	0.429	0.330	38.5	605	34.4

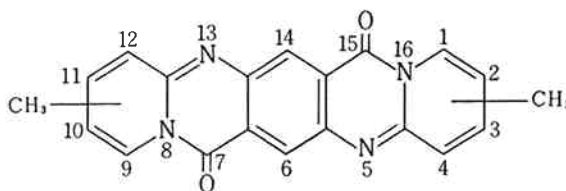
a) Obtained from a reflectance spectrum on a dispersion of solid in CAB resin film.

れの可視スペクトルを示す。この結果は構造から推定した深色性と一致している。

[3] 置換基の色相に及ぼす効果

キナクリドン類については、これまでに置換基と色相との関係についてある程度の知見が得られている。すなわち二置換体で比較すると、Cl, CH₃, OCH₃ 置換体とも、2, 9-位>3, 10-位>4, 11-位の順に、また同置換位置では OCH₃>CH₃>Cl の順に、深色性を増すことが報告されている⁹⁾。(2)と(3)の誘導体で置換基の色相に及ぼす効果を検討した。まず(2)のジメチル誘導体の固体と濃硫酸溶液での吸収波長を測定した (Table 3)。固体

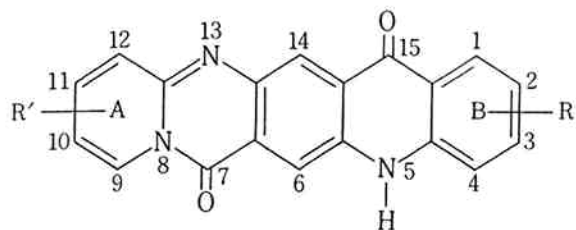
Table 3 Visible absorption maxima of (2) and its dimethyl substituted derivatives



Position	Solid state ^{a)}		Solution in conc. H ₂ SO ₄	
	Appearance	λd nm	λ_1	λ_2 nm (ϵ)
—	red	619	437 (7500)	469 (7500)
1, 9	orange	602	442 (7200)	466 (6500)
2, 10	red	617	444 (8700)	467 (8300)
3, 11	red	608	437 (6700)	458 (6700)
4, 12	orange	609	436 (10400)	458 (9400)

a) Color measurements were obtained with a color meter on a dispersion of solid in CAB resin film.

Table 4 Visible absorption maxima of (3) and its substituted derivatives



R	R'	Solid state ^{a)}		Solution in conc. H ₂ SO ₄	
		appearance	λd(nm)	λ ₁	λ ₂ nm (ε)
H	H	orange	608	483 (9000)	516 (8400)
H	9-CH ₃	reddish orange	605	486 (5400)	519 (5100)
H	10-CH ₃	reddish orange	613	489 (6200)	522 (6200)
H	11-CH ₃	orange	605	485 (6600)	517 (6200)
H	12-CH ₃	orange	605	486 (5100)	518 (4800)
2-CH ₃	H	red	610	488 (4600)	520 (4600)
2-Cl	H	red	613	488 (4300)	521 (4000)

a) Color measurements were obtained with a color meter on a dispersion of solid in CAB resin film.

では無置換体とくらべて1, 9-位と4, 12-位置換体がやや浅色であるが、溶液の吸収スペクトルにおいては3, 11-位および4, 12-位置換体の吸収極大波長が短波長シフトしている。

一方、(3)ではTable 4に示すごとく、ピリジン核Aにメチル基を導入した場合は無置換体とくらべて固体色では大差がなく、溶液ではわずかに10-位置換体の吸収極大波長が長波長シフトしている。アクリドン骨格のベンゼン核Bにメチル基あるいは塩素原子を導入すると固体色は明らかに深色性を増し、溶液の吸収極大波長も長波長移動している。

これらの結果から、(2)および(3)は置換基と置換位置による色への影響が(1)ほどには明確でないことがはっきりした。

4. 考 察

化合物(6)では固体色および溶液色がほぼ置換基の電子効果から予想される結果と一致したが(2)および(3)では置

換基の導入による色の変化は小さく、はっきりした傾向が認められなかった。これは(6)の場合と異なり、置換基の電子効果がC=OおよびNH基の両方におよぶため相殺されてしまうことが原因の一つと考えられる。このことは(1)の場合にもあてはまり、電子供与性(オルト-パラ配向性)基が2, 9-位および4, 11-位に導入されると深色性を増すが、その程度は大きくないことが予想される。(1)およびその誘導体の固体色と溶液の吸収極大波長をTable 5に示す。溶液では置換基の電子効果が認められ、無置換体および3, 10-位置換体にくらべ2, 9-および4, 11-位置換体の吸収極大は長波長移動している。しかしながら、固体色では4, 11-位置換体が浅色移動しており、溶液での傾向に反する。また固体色では結晶型の違いで色に大きな相違がみられる。この同質異晶現象はキナクリドン類の特徴の一つである。

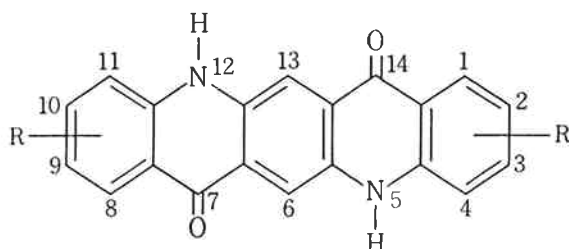
キナクリドン類は詳しい結晶解析がなされており、分子間水素結合、π-π型分子間相互作用、およびπ-σ型電荷移動力、等による分子間結合で分子が層状構造をとっていることが確認されている¹⁰⁾。Linckeは(1)の1, 8-および2, 9-ジクロロ置換体の色と溶解性の相違を分子間水素結合に対する立体障害として考えている^{10d)}。4, 11-ジクロロ体は2, 9-ジクロロ体とくらべて溶液の吸収極大波長には大きな差はないが、固体色ははるかに浅色である。これは4位と11位の塩素原子が分子間水素結合の障害になるためと考えられる。水素結合以外の分子間相互作用も色に影響を与えることは、電荷移動型錯体が強い発色を示すことから明らかである。

キナクリドン類の幅広い色相は置換基の電子効果と分子間結合におよぼす置換基の立体効果とに起因していること、さらに、このような分子間相互作用の強い化合物では単分子の電子状態と分子間の相互作用が固体色を決定するものと考えられる。

5. お わ り に

キナクリドンおよびその類似化合物、特にキナクリドンにおいて、固体色が化学構造のほかに分子間結合や結晶構造に左右されることを考察してきた。これらの他に固体色に影響を与える因子としては、結晶の大きさや形状がある¹¹⁾が、今回は考慮しなかった。化学構造と顔料の耐久性の関係も興味ある問題であり、特に分子間結合によりすぐれた耐久性を有しているキナクリドン類については、分子間結合への置換基の立体障害が耐久性に大きく影響するものと考えられる。これについては次回に報告する。

Table 5 Visible absorption maxima of (1) and its substituted derivatives



R	Solid state			Solution in conc. H ₂ SO ₄ , nm	
	Appearance	Found ^{a)}	λ_d nm Reference	$\lambda_u^{1a)}$	$\lambda_v^{9)}$
H(γ -form)	red	630	—		
H(β -form)	reddish purple	—494	650	297	597
2, 9-Cl	reddish purple	—493	—495	305	605
		—	649		
2, 9-CH ₃	reddish purple	670	675	303	605
		—	—494		
2, 9-OCH ₃	deep purple	—494	—511	308	610
4, 11-Cl	orange	602	601	302	605
4, 11-CH ₃	(yellowish red) ^{1a)}	—	615~612	299	605
4, 11-OCH ₃	(red) ^{1a)}	—	—494	308	635
3, 10-Cl	(red) ^{1a)}	—	614	303	605
3, 10-CH ₃	(scarlet) ^{1a)}	—	610~617	302	610
3, 10-OCH ₃	(orange)	—	603	296	560

a) Obtained from a reflectance spectrum on a dispersion of solid in an melamine alkyd resin film.

文 献

- 1) a) S. S. Labana, L. L. Labana; *Chem. Rev.*, **67**, (1), 1 (1967).
b) 高木, 黒須, 安藤; “顔料”, **16**, (2), 1269 (1972).
c) 高木, 青山, 黒須; “色材”, **45**, (8), 434 (1972).
d) P. Pollak; *Prog. Org. Coat.*, **5**, (3), 245 (1977).
- 2) a) R. H. Altiparmakin, H. Bohler, B. C. Kaul, F. Kehrer; *Helvetica Chimica Acta*, **55**, 85 (1972).
b) C. N. Zaharia, C. Tarabasanu-Mihaila, *Rev. Roum. Phys.*, **20**, (3), 769 (1975). **21**, (4), 359 (1976).
c) C. N. Zaharia, C. Tarabasanu-Mihaila; *Rev. Chim.*, Bucharest, **28**, (11), 1042 (1977).
- 3) a) 飛田; “染料と薬品”, **18**, (11), 354 (1973).
b) 飛田; “化学工業”, (9), 1154 (1973).
- 4) J. Griffiths; *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, New York, N. Y. 10003, 91 (1976).
- 5) a) 横山, 新井, 岩本; “日化”, 382 (1977).
b) Y. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1901 (1978).
c) 横山, “日化”, 398 (1979).
- 6) H. Liebermann; *Ann.*, **404**, 308 (1914).
- 7) Tekkosha; B. P. 1382259 (1975).
- 8) J. D. Roberts, M. C. Caserio; *Basic Principles of Organic Chemistry*, W. A. Benjamin, Inc., New York, N. Y., 1033 (1965).
- 9) a) 橋爪; “有合化”, **20**, (6), 574 (1962).
b) 高木, 黒須, 藤井; “色材”, **41**, (9), 438 (1968).
- 10) a) H. Koyama; *Naturwissenschaft*, **53**, 700 (1966).
b) G. Lincke; *Farbe und Lack*, **75**, 1066 (1969).
78, 505 (1972).
c) G. Lincke; *Deutsche Farben-Zeitschrift*, **25**, 390 (1971).
d) G. Lincke; *Farbe und Lack*, **76**, 764 (1970).
e) M. Ohmasa, P. Süssé; *Naturwissenschaft*, **63**, 387 (1976).
- 11) R. H. Kienie, C. Maresh; *J. Oil Colour Chemists' Assoc.*, **36**, 619 (1953).