

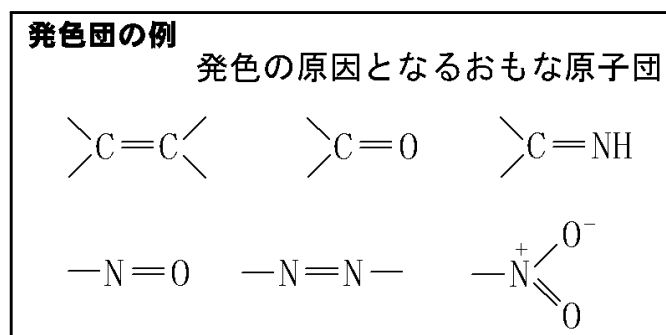
染料は、なぜ発色するのか？

芳香環（ベンゼン環）のジアゾ化だけでは発色しない。染料の色は、ジアゾ化体（ジアゾ化合物：塩化ベンゼンジアゾニウムなど）ではなく、その後の反応（ジアゾカップリング反応）の生成物 [アゾ化合物：p (4)-フェニルアゾフェノール] が発色する。ジアゾカップリング反応の生成物は、[ベンゼン環-N=N-ベンゼン環-OH (or -NH₂)] の構造を持っており、左のベンゼン環から右端の-OH (or -NH₂)まで繋がる、長い共役系を持ち、その結果、吸収波長が可視光域に広がり、その補色を発色する。なぜ発色するのか？。その理由は、共役二重結合のπ電子の移動と動きにある。

共役二重結合（きょうやくにじゅうけつごう conjugated double bond）
二つ以上の二重結合が一つの単結合を挟んで構成されている結合系をいう。ブタジエンはその代表例であるが、二重結合は1と2、および3と4の間に局在化しているように見える。しかし、これらの間に存在するπ (パイ)電子は1から4の炭素の間を流れるので、2と3の間にも二重結合性が生ずる。一般に共役二重結合をもつ分子では、非局在化したπ電子系ができる。環状になった共役結合系の代表はベンゼンで、ケクレが考えたように、6個の炭素が同等に結合しており、二重結合が、ある炭素間に局在してはいない。石墨（グラファイト）は共役二重結合が平面的に広がっており、したがって良電導体である。

発色団 (chromophore)

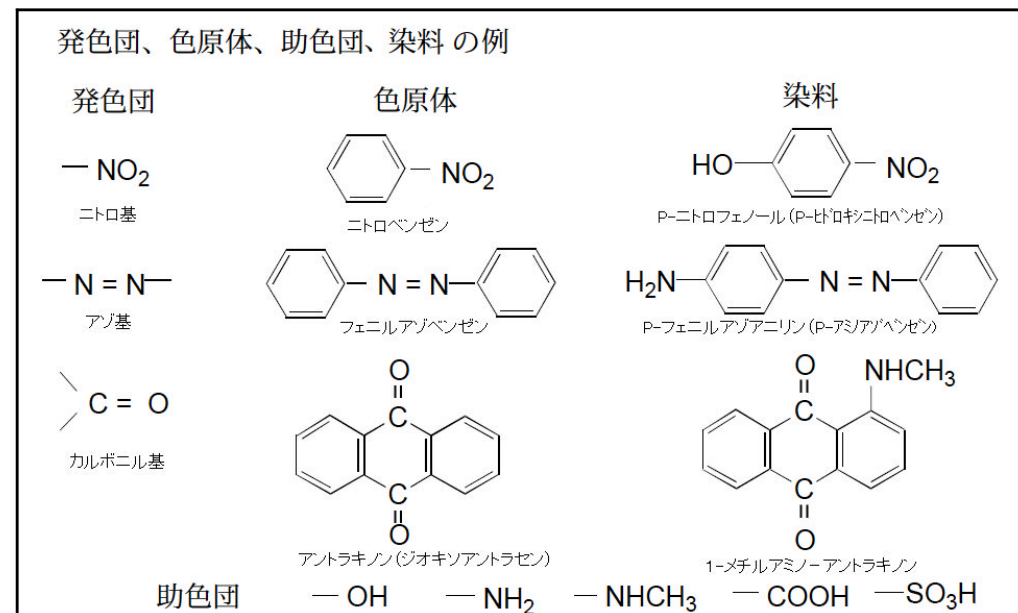
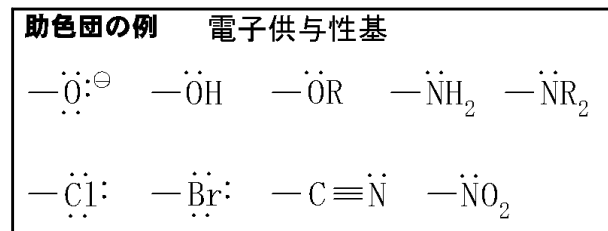
化合物が色をもつために必要と考えられている原子団のこと。π電子系官能基。芳香族化学、とくに染料の発色に関し、1876年にウィット Otto Nikolaus Witt (1853 - 1915)が提唱した概念。彼は有機化合物が色をもつためには、第1に、分子内に不飽和結合を含む原子団である発色団が必要で、第2に、発色団が芳香族化合物に結合した色原体 chromogen にさらに助色団 auxochrome が結合して深い色の染料となり繊維に染着することができるとした。染着の現象は発色とはまったく別なので切り離して考えるべきだが、ウィットの発色団および助色団の概念は色素の化学構造と色の関係を知るうえに今日でも非常に便利である。発色団の考え方は、不飽和結合をもつ原子団は、共役系を長くしたり電荷の偏りを大きくしたりするので発色の原因となるとするもので、おもなものを右図に示す。



発色団となる原子団はいずれも不飽和結合を含んでいてπ (パイ)電子をもち、π電子が弱く束縛されているので、可視光線のエネルギーを吸収して励起され、色をもつようになる。たとえば、アゾベンゼンは発色団としてアゾ基をもっていて橙(だいだい)色であるが、助色団をもっていないので、色が薄く、また染着性もなく染料にはならない。しかしこれにパラ位にアミノ基を入れた4-アミノアゾベンゼン (p (パラ)-アミノアゾベンゼン) は、助色団が導入されたため黄色の染料となる (スダンエロー R A とよばれている)。現在では量子力学による発色理論が発展し、物質による光の選択吸収の本質が解明され、発色団とは主として紫外部を含む光を吸収する原子または原子団をいい、助色団とは系内のπ電子の運動に影響を与える原子団をいうようになった。発色団に対する助色団の効果は、深色効果を示す(深色団) こともあれば、浅色効果を示す(浅色団) こともある。

助色団 (auxochrome)

色原体 chromogen (発色団だけを含む物質) に導入して色の効果を高める基。おもに造塩可能な基で、非共有電子対をもつものをいい、π電子系に結合するとπ電子の偏りを容易にし色をさらに深くしたり強めたりする。多くの場合、電子供与性基である。助色団の電子供与性が大きいほど吸収極大の波長 λ max は長波長となる。



分子中に発色団を持つ芳香族分子を色原体という。分子中に発色団を持つだけでは、吸収光が紫や青などに限られ、その補色の黄色を示すだけである。発色団を持つ分子に非共有電子対をもつ官能基が結合すると、共役系に電子を送り込んで、π電子はより動きやすい状態になって広がり、その結果、光の選択吸収は長波長側に移る。つまり、吸収光の色は (黄 → 橙 → 赤色 → 赤紫) となり、観察される色は (青 → 緑青 → 青緑 → 緑) となる。このように、発色を強める働きをする電子供与性の原子団を、助色団という。

光の波長と色の関係

吸収光の波長 (nm)	吸収光の色	観察される色(補色)
400~435	紫	緑黄
435~480	青	黄
480~490	緑青	橙
490~500	青緑	赤
500~560	緑	赤紫
560~580	黄緑	紫
580~595	黄	青
595~610	橙	緑青
610~750	赤	青緑
750~800	赤紫	緑

