報 文

一般報文

(昭和47年2月23日受理)

分散染料とアルキル硫酸エステル塩との 相互作用に対する染料構造の影響*

群馬大学工業短期大学部 渋谷 崇男・広瀬 芳夫

THE EFFECT OF THE CONSTITUTION OF THE DYE ON THE DEGREE OF INTERACTION BETWEEN DISPERSE DYES AND SODIUM ALKYL SULFATES

By Takao Shibusawa and Yoshio Hirose

(College of Technology, University of Gumma

1-5-1 Tenjincho, Kiryu City Gumma Prefecture, Japan)

The interaction between disperse dyes and sodium alkyl sulfates in aqueous solution was studied spectrophotometrically. It was observed that the absorption spectra of the azo and the anthraquinone dye in aq. solution varied by adding sodium alkyl sulfate whose concentration was smaller than the cmc. These spectral change were attributed to the exothermal formation of 1:1 complex between the dye and sodium alkyl sulfate. The formation constants of the complex were determined at various temperature using Scott's equation, and the thermodynamic parameters were calculated.

Then, the basicities of the azo dyes having following structure were determined by means of optical method.

The introduction of an electron-repelling substituent into the X position increased the basicity. On the other hand, the introduction of both the electron-repelling and the electron-withdrawing substituents into the Y position reduced the basicity. This result supports the idea proposed by E. Sawicki^{12,13}) and E. Haselbach¹⁴) that the proton addition to azo group takes place on the β nitrogen, and it is hindered sterically by a bulky substituent on the Y position. It was found that there is a good correlation between the pKa of the azo dye and the free energy change of the complex formation. The spectral change of the azo dye in aq. solution accompanied with the protonation on the β nitrogen was similar to that of the azo dye accompanied by the complex formation. These results suggest that the lone pair electron on the β nitrogen plays an important role in the complex formation.

The absorption spectrum of the complex formed between the anthraquinone dye and sodium alkyl sulfate was similar to that of the dye in nonpolar environment. This fact suggests that there is a hydrophobic interaction between the anthraquinone dye and the sodium alkyl sulfate in the complex formation. The thermodynamic parameters indicate that the contribution of the hydrophobic interaction in this case is smaller than in the case of the azo dye.

(Received February 23, 1972)

* この報文を「分散染料の染色性に関する研究(第3報) Studies on the dyeing properties of Disperse Dyes (Part 3)」とする。

1. 緒 言

染色系における分散染料と界面活性剤との相互作用については多くの研究¹⁻⁸⁾があるが、熱力学的に解析した研究は少ない。

われわれは前報⁶⁾で、アゾ系分散染料のモデル化合物について、アルキル硫酸エステル塩類との相互作用の熱力学的パラメーターを測定して、これより染料と活性剤からモル比1:1のコンプレックスが形成される際には両者の疎水部間の相互作用の寄与があることを見出し

た。この報告ではアゾ系分散染料の塩基度とコンプレックス形成反応の自由エネルギー変化との関係から、コンプレックス形成におけるアゾ基窒素の対電子の特異的な役割を明らかにするとともに、アントラキノン系染料とアルキル硫酸エステル塩との相互作用についても熱力学的パラメーターを測定して、アゾ系染料と比較検討する。

2. 実 験

染料は Table 1 のものを用いた。これらは合成品ある

Table 1 Structures and properties of purified disperse dyes

No.	Structure	m.p. °C		N%		pKa at 25°C in H ₂ O
		Liter.	Obs. (uncorr.)	Calc.	Obs.	
I		¹⁷⁾ 215 ¹⁸⁾ 214	210 - 211	23.13	22.6	2.49
II		¹⁷⁾ 206 - ¹⁸⁾ 209 207	206 - 208	16.96	17.3	2.42
III		¹⁷⁾ 163 ¹⁸⁾ 165	165 - 166	14.05	13.5	2.96
IV		¹⁷⁾ 160	159 - 160	16.27	16.1	3.46
V			169 - 170	14.96	15.1	3.26
VI			168 - 169	15.63	16.1	2.58
VII		¹⁷⁾ 188 - 190	187 - 188	17.99	18.4	3.14
VIII		¹⁷⁾ 154 - 155	152 - 154	15.55	15.9	2.21
IX			109 - 111	14.05	13.6	3.50
X		¹⁷⁾ 241 ¹⁸⁾ 242	240 - 241	10.44	10.4	
XI		¹⁷⁾ 262 ¹⁸⁾ 265	263 - 264	11.76	11.9	
XII		¹⁷⁾ 244 - 245	243 - 244	8.58	8.1	

いは市販品を適当な溶媒によって定融点になるまで再結晶をくり返したのち、薄層クロマト法によって不純物の混入のないことを確認した。

分散染料の水溶液の調製法、用いたアルキル硫酸エステル塩類は前報⁶⁾と同様である。

吸収スペクトルの測定は、日立 139 型分光光度計、または島津 MPS-50L 自記分光光度計に恒温長吸収セルをとりつけて測定した。

分散染料の pKa 値は、透析水溶液について分光法⁷⁾で測定した。染料溶液の pH は東亜電波 HM-5A 型ガラス電極 pH メーターで測定した。

3. 結 果

分散染料の水溶液にミセル形成濃度 (cmc) 以下のミリスチル硫酸ナトリウム ($C_{14}H_{29}OSO_3Na$, 以下 C-14 と略記) を加えたときの吸収スペクトルの変化の例を Fig. 1, 2 に示す。アゾ系の染料ではいずれも 500 ~ 520 nm 付近の吸収が増加する変化が起る。一方アントラキノ系の染料では吸収が減少しつつ長波長側にシフトする。いずれも明確な等吸収点を持っているところから、水溶液中で染料 D と界面活性剤 S とからコンプレックス Dn Sm が (1) 式に従って形成される一種類の反応が起っていることが解る⁸⁾。

Fig. 1 The effects of sodium myristyl sulfate (C-14) on the absorption spectra of Dye III in aqueous solution. (1.41×10^{-6} mole/l, cell length 10 cm.) at 35°C, pH=4.78 (0.02M acetate buffer)

the concentration of C-14 ;
 ————— 0,
 - - - - - 4.0×10^{-4} mole/l,
 - - - - - 5.0×10^{-4} mole/l,
 - - - - - 6.0×10^{-4} mole/l, and
 ————— 8.0×10^{-4} mole/l,

Fig. 2 The effects of sodium myristyl sulfate (C-14) on the absorption spectra of Dye XI and Dye XII in aqueous solution at 30°C, pH=5.10 (0.02M acetate buffer), 10 cm cell length

Dye XI (the concentration of the dye: 4.03×10^{-6} mole/l)

the concentration of C-14 ;

————— 0,
 - - - - - 5.0×10^{-4} mole/l,
 - - - - - 8.0×10^{-4} mole/l,
 - - - - - 12.0×10^{-4} mole/l,
 ————— 18.0×10^{-4} mole/l and

adsorption spectrum of the complex (the concentration is 4.03×10^{-6} mole/l) ;

Dye XII (the concentration of the dye: 2.69×10^{-6} mole/l)

the concentration of C-14 ;

————— 0,
 - - - - - 4.5×10^{-4} mole/l,
 - - - - - 6.0×10^{-4} mole/l,
 - - - - - 8.0×10^{-4} mole/l, and
 ————— 12.0×10^{-4} mole/l

コンプレックスの形成によって溶液の吸収スペクトルが変化する場合に (1) 式の $n : m$ の比を決定するために、光学密度の連続変化法がよく用いられる。黒岩ら⁹⁾は、この方法を用いて、1,4,5,8 テトラミノアントラキノとドデシル硫酸ナトリウム ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$, 以下 C-12 と略記) は水溶液中で、モル比 1 : 4 と 1 : 1 の二種類のコンプレックスを形成することを見出している。ここで用いた染料のなかでコンプレックス形成によるスペクトル変化の大きな染料 IV と XII について、C-14 との合計濃度をそれぞれ 2.00×10^{-6} mole/l, 4.00×10^{-6} mole/l として連続変化法を試みたが、このように活性剤濃度が低い場合はコンプレックスの形成量はきわめて僅かとなるため、明確な屈曲点は検出できなかった。

Fig. 1, 2 に例示したように、一般に染料の初濃度 a は

Fig. 3 Scott's plot for Dye XII (C.I. Disperse Blue 23) and C-14 (sodium myristyl sulfate) in aqueous solution at pH=5.10 (0.02M acetate buffer), $\lambda=620\text{ nm}$

$1 \sim 4 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$ 程度である。一方 C-14 の初濃度 b は $0.4 \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$ の範囲にあるから、 $b \gg a$ の関係はほぼ成立する。そこで前報⁹⁾の結果からみて $m=n=1$ と仮定して、Scott のプロット⁹⁾を行なったところ、アゾ系およびアントラキノン系分散染料のいずれも $ab/\bar{d}$ と b のプロットは直線となった。Fig. 3 は染料 XII, C-14 の場合の Scott のプロットを示す。この結果から (1) 式の $m=n=1$ であることが解る。このプロットの直線の勾配に切片の逆数を乗ずれば (1) 式の反応の平衡定数 K が得られる。

Table 2 にこのようにして求めた K と、それらの値から最小自乗法を用いて計算した熱力学的パラメーターを示した。

4. 考 察

まず吸収スペクトルの変化について検討する。アゾ系の染料ではコンプレックスの形成によって、500~520 nm 付近の吸収が増加する。この変化は同じ染料のアゾ基窒素にプロトンが付加するときの変化に似ている。しかし等吸収点の位置が若干異なることや、また染料の共役酸の pK_a 値 (Table 1) と溶液の pH (5.10) との比較からプロトン付加によるものではないことは明らかである。プロトン付加によるアゾ色素のスペクトル変化は、アゾ基窒素の SP^2 軌道電子 (不対電子) が関与しているとされている¹⁰⁾。コンプレックスのスペクトルがプロトン付加した染料のスペクトルと似ていることは、コンプレ

ックスを形成している染料のアゾ基窒素上の不対電子の状態がプロトン付加のときの状態と類似していることを示しているものと考えられる。この点については後ほどさらに検討する。

アントラキノン系染料の場合、一般にコンプレックスの吸収スペクトルはもとの染料のそれよりも吸収が減少し、長波長側に若干シフトしている。このときに二つのピーク波長における変化を見ると、短波長側のピークにおける分子吸光係数 (ϵ_1) よりも、長波長側のピークの分子吸光係数 (ϵ_2) の減少の方が顕著であることが認められる。染料 XI (Fig. 2 参照) を例にとると、染料の ϵ_2/ϵ_1 の値は水溶液中で 1.03 であるが、C-14 とコンプレックスを形成するとその比は 0.996 となる。(Fig. 1.2 の吸収スペクトルは染料とコンプレックスのスペクトルの和であるとすれば、Table 2 の平衡定数からこのときの染料とコンプレックスの濃度が解るので、コンプレックスと染料の吸収スペクトルは分離できる。)

Suda¹¹⁾ は 1,4 ジアミノアントラキノン (染料 XI) の吸収スペクトルを、極性、非極性、および両者の混合溶媒中で測定して興味ある結果を得ている。それによれば

Fig. 4 The effect of the composition of mixed solvent on the absorption spectra of Dye XI (1,4-diaminoanthraquinone)
Vol. % of n-Hexane and Ethanol ;

—————	0, 100,
-----	40, 60,
- - - - -	60, 40,
.....	80, 20,
.....	90, 10, and
—————	95, 5.

Table 2 Thermodynamic parameters for the complex formation between the disperse dyes and sodium alkyl sulfates

Surfactant	Dye	pH	Temp. °C	K * × 10 ⁴	-ΔG° * kcal/mole	ΔH° kcal/mole	ΔS° * e.u.
C ₁₄ H ₂₉ OSO ₃ Na (C-14)	I	5.10	30	10.5	6.97	-6.48	1.6
			35	8.77	6.97		
			40	7.50	6.99		
			45	6.29	6.99		
	III	4.78	30	37.6	7.74	-4.46	10.8
			35	32.6	7.77		
			40	29.2	7.83		
			45	26.5	5.42		
	IV	5.10	30	39.4	7.76	-5.58	7.1
			35	31.2	7.75		
			40	27.8	7.80		
			45	25.9	7.88		
			50	21.1	7.88		
	V	5.10	30	35.9	7.71	-5.78	6.4
			35	30.8	7.74		
			40	26.5	7.77		
			45	22.8	7.80		
	IX	5.20	35	31.3	7.75	-8.23	-1.5
			39	28.3	7.79		
			45.5	20.3	7.74		
			50	16.6	7.72		
			55	14.4	7.75		
C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na (C-12)	IV	5.10	15	16.8	6.89	-5.70	4.1
			20	13.7	6.89		
			25	11.5	6.90		
			30	10.0	6.94		
			35	8.74	6.97		
C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ Na (C-16)	IV	5.10	40	59.9	8.28	-5.29	9.5
			45	52.4	8.33		
			50	44.0	8.35		
			55	41.2	8.43		
C ₁₄ H ₂₉ OSO ₃ Na (C-14)	X	5.10	35	7.49	6.87	-9.07	-7.1
			40	5.75	6.82		
			45	4.65	6.80		
			50	3.75	6.77		
	XI	4.78	30	5.23	6.55	-8.86	-7.7
			35	3.89	6.47		
			40	3.33	6.48		
			45	2.43	6.39		
			50	2.13	6.40		
	XII	5.10	30	5.68	6.60	-7.26	-3.4
			35	4.67	6.58		
			40	3.77	6.56		
			45	3.15	6.55		
	4-aminoazo- benzene ^{e)}	5.00				-9.60	-9.1

* mole fraction basis

ϵ_2/ϵ_1 の値は、極性溶媒中の方が非極性溶媒中よりも大きく、たとえば、極性溶媒のエチルアルコール中では 1.03 であるが、非極性の四塩化炭素中では 0.83 である。両者の混合溶媒中では、四塩化炭素の割合が増加して、染料分子が非極性溶媒分子にとりかこまれるようになると、吸収が全体的に減少し、同時に ϵ_2/ϵ_1 の比も減少することが見出されている。

そこで極性溶媒としてエチルアルコール、非極性溶媒として n-ヘキサンを用いて Suda の実験を追試したところ、Fig. 4 に示すようにほぼ同様な結果が得られた。

以上の結果と Fig. 2 のコンプレックスの吸収スペクトルを比較すると、コンプレックスを形成している染料分子はかなり疎水的な雰囲気にある状態に近いものと推定される。このことは極性溶媒である水分子にとりかこま

れていた染料分子がコンプレックスの形成によって活性剤の疎水部と接するようになることを示しているものと考えられる。

次にアゾ系染料の塩基度 (共役酸の pK_a で表わす) とコンプレックス形成との相関性について考察する。

4-アミノアゾベンゼン誘導体の塩基度については, Sawicki ら^{12, 13)} によって広く研究されており, またアゾベンゼン誘導体については Haselbach¹⁴⁾ の研究がある。彼らは

Z: 電子吸引性の置換基

R: H または電子供与性の置換基

上記の系列のアゾ化合物の塩基度を測定した結果から, これらの化合物に対するプロトン付加は電子吸引性の置換基が入っているベンゼン核に近いアゾ基窒素 (β 位) に対して行なわれるため, 電子供与性の基が X 位に入ると, 誘起, 共鳴両効果の寄与によって β 位窒素上の電子密度が増加するため塩基度が増すが, Y 位では立体効果のため, 水和したプロトンが接近しにくくなるため, β 位窒素上の電子密度が増加しても塩基度が低下すると結論している。もちろん電子吸引性の基は X, Y いずれの位置に入っても塩基度は低下する。

しかしながら, これらの化合物の塩基度は水, エタノール混合溶媒中で測定されている。水中と混合溶媒中で測定された pK_a 値との間には必ずしも良い相関性がない場合も知られており¹⁵⁾ また分散染料として用いられているアゾ化合物については測定されていない。そこで主として次の一般式で表わされるアゾ系分散染料の pK_a 値を

水溶液中で測定したところ Table 1 に記載した結果が得られた。上記アゾ系分散染料の X 位に電子供与性のメチル基が入ると pK_a は約 1.0 増加するが, Y 位では電子供与性, 吸引性いずれの基が入っても pK_a は低下することが認められる。この結果は Sawicki ら^{12, 13)} Haselbach¹⁴⁾ の結果とほぼ一致している。このことからこの系列の分散染料に対するプロトン付加はニトロ基が置換されているベンゼン核に近い窒素 (β 位) に対して起るものと考えられる。

次に Table 1 のアゾ染料が, 35°C , $\text{pH} = 5.10$ において C-14 とコンプレックスを作るときの ΔG° を測定して pK_a とプロットすると, Fig. 5 に示すようにかなり良い相関性が見い出された。Fig. 5 で, 染料 I は pK_a から期待されるよりも ΔG° の絶対値が小さいが, これは後

Fig. 5 Relation between pK_a of the azo disperse dye and $-\Delta G^\circ$ for the complex formation with the dye and C-14 (sodium myristyl sulfate) at 35°C , $\text{pH} = 4.78$

ほど考察するように, 他の染料と骨格構造が異なるためコンプレックス形成に対する疎水部間の相互作用の寄与が小さいためである。Fig. 5 はコンプレックス形成に対する疎水部間の相互作用の寄与が同程度の場合は, ΔG° はプロトン付加の場合と同様に, 染料の β 位の窒素に属する不対電子密度が高く, 立体障害を受けないときに大きく減少することを示している。Fig. 5 の結果と, さきに述べたスペクトル変化の類似性を考慮すると, アゾ系分散染料がアルキル硫酸エステル塩とコンプレックスを形成するときには, 染料の β 位の窒素原子の SP^2 軌道電子 (不対電子) が何らかの特異的な役割を果しているものと考えられる。この点についてはさらに検討する必要がある。

次に染料と活性剤の疎水部間の相互作用の寄与について, Table 2 から考察する。

C 14 に対して, 染料を同一骨格構造を持つ III, IV とすると, 疎水性が V, IV, III の順で増加する¹⁶⁾ にしたがって ΔH° と ΔS° は次第に増加する。

次に染料 IV に対して活性剤のアルキル基の炭素数を逐次増加させて疎水性にすると, ΔH° , ΔS° とも増加する傾向が認められる。この傾向は前報の結果⁶⁾ や, アゾ化合物が炭素数の異なるアルコール水溶液に可溶化されるときに見い出されている傾向¹⁰⁾ と一致しており, コンプレックスの形成に疎水結合の寄与があることを示している。

したがって, Table 1 のアゾ系分散染料の場合もアルキル硫酸エステル塩とコンプレックスを形成する際には,

注1) 染料 III, IV, V の水に対する溶解度をセルロースチューブを用いて透析平衡法で測定すると, 40°C ではそれぞれ, $1.7 \times 10^{-6} \text{ mole/l}$, $8.6 \times 10^{-6} \text{ mole/l}$, $1.3 \times 10^{-6} \text{ mole/l}$ であった²⁰⁾

前述のアゾ基窒素の対電子と活性剤との間の相互作用の寄与と、疎水結合の寄与が同時に働いているものと考えられる。

Fig. 5で、染料IがpKaから予期されるよりも ΔG° の絶対値が小さいのは、疎水部間の関与する機構の寄与が他の染料よりも小さいためと考えられる。

次にアントラキノン系染料の場合について見る。 ΔH° はいずれもかなり大きな負の値である。一方 ΔS° は全て負の値である。吸収スペクトルの変化からは、コンプレックスの形成は主として疎水間の相互作用の寄与によるものと考えられるが、熱力学的パラメーターからはこの寄与がアゾ系染料の場合よりも小さいことを示している。この原因として、線状構造を持つアゾ染料ではコンプレックスの形成に際して活性剤の直鎖アルキル基との相互作用が比較的有效に行なわれるが、アントラキノン系染料ではこれが充分ではないためと考えられる。いずれにしても、3種の染料についての実験結果のみでは相互作用の機構を推論するのは不十分と思われる。さらに多くの系についての検討が必要と考えられる。

5. 結 語

アゾ系、アントラキノン系分散染料は水溶液中でアルキル硫酸エステル塩類とモル比1:1のコンプレックスを発熱的に形成する。

アゾ系染料ではコンプレックスの形成に対して、染料の β 位のアゾ基窒素の対電子と活性剤との間の相互作用の寄与と、両者の疎水部間の相互作用の寄与がある。したがってコンプレックス形成の自由エネルギー変化は染料の塩基度の高い程、染料、活性剤の疎水性が増加する程大きく減少する。

アントラキノン系染料では一般にコンプレックス形成の自由エネルギー変化はアゾ系染料よりも小さい。これは疎水結合の寄与が小さいことによる。

本研究の概要は第13回染色化学討論会（繊維学会、日本化学会主催、昭和46年6月4日、日本化学会講堂）にて講演した。

研究を進めるにあたり御指導、御討論いただきました東京工業大学、飯島俊郎教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 福田清成, 細谷和子, 加藤貞二; 学振染色加工 120 委年次報告, **17**, 166 (1965)
- 2) 福田清成, 細谷和子, 中原弘雄; 同誌, **19**, 102 (1967)
- 3) 矢部章彦, 福田清成, 山西典子, 林雅子; 同誌, **21**, 45 (1969)
- 4) 黒岩茂隆, 小笠原真次; 織学誌, **24**, 536 (1968)
- 5) S. Hayano, N. Shinozuka; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1469 (1969)
- 6) 渋谷崇男, 細井健作; 織学誌, **28**, 403 (1972)
- 7) A. Albert, E. P. Serjeant 著, 松浦貞次郎訳; イオン定数 測定法と応用 (丸善) p. 63
- 8) 武者宗一郎, 杉本健一; 分析化学, **8**, 81 (1959)
- 9) R. L. Scott; *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 787 (1956)
- 10) H. H. Jaffe' and M. Orchin; *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*; p. 185, (John Wiley and Sons, 1962)
- 11) Y. Suda; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1384 (1959)
- 12) E. Sawicki and E. R. Francis; *J. Org. Chem.* **19**, 1686 (1954)
- 13) E. Sawicki; *ibid*, **22**, 621 (1957)
- 14) E. Haselbach; *Helv. Chim. Acta*, **53**, 1526 (1970)
- 15) B. Gutbezahl and E. Grunwald; *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 559 (1953)
- 16) T. Takagishi, A. Katayama, M. Matsuoka, K. Konishi, and N. Kuroki; *Kolloid-Z. u. Z. Polymer*, **232**, 699 (1968)
- 17) C. L. Bird; *J. Soc. Dyers and Colourists*, **70**, 68 (1954)
- 18) E. H. Daruwalla and V. R. Limaye; *ibid*, **74**, 464 (1958)
- 19) D. Patterson and R. P. Sheldon; *ibid*, **76**, 178 (1960)
- 20) 渋谷崇男; 未発表