方が、フェナントレンよりも水素添加されやすいことを示している。また、フェナントレン-フェノール混合系の場合、室温で水素添加を行なうとフェナントレンのみが若干水素添加され、フェノールは水素添加されない。

さらに、100°C で水素添加した場合、フェナントレンはすべて水素添加生成物に変換しているのに対して、フェノールは約 1/4 がシクロヘキサノールに変換しているにすぎない。これらの結果はフェノールがフェナントレンよりも水素添加され難いことを示している。また、フェナントレン-ピリジン混合系の場合、室温で水素添加を行なうと、フェナントレンは全く未反応であるのに対し、ピリジンは 100% ピペリジンに変換していることが認められた。このことはピリジンがフェナントレンよりもはるかに水素

添加されやすいことを示している。

これらの事実およびさきの報告¹³⁾ に示したピリジン-ナフタリン混合系の競争水素添加の結果から、ナフタリン、フェナントレン、フェノールおよびピリジンの水素添加の難易順は次のように決定される。

最後に、本研究を行なうにあたり終始御支援を頂いた八幡化学工業株式会社相談役中村益雄氏、並びに副社長、研究本部長吉田尚博士に、また本研究に対して御助言を頂いた京都大学木村作治郎名誉教授に心から感謝致します。

13) 日比野, 木下, 橋本, 岡田, 工化 68, 1703 (1965).

染色における染料のプロトン供与性

(昭和 40 年 4 月 10 日 受理)

高瀬 福巳・小川 利彦*

染料のプロトン供与性を検討するため、四塩化炭素、シクロヘキサン等の不活性溶媒中で、モデル染料、酢酸エチルを含む 3 成分系の紫外吸収スペクトルを測定した。この際、溶媒にシクロヘキサンを用いた場合、四塩化炭素に比して高い水素結合形成能を示す。また被検試料は、アゾイック染料のカップリング成分、ジアゾ成分として、 α -ナフトール、 β -ナフトール、 α -ナフチルアミン、 β -ナフチルアミンを用い、一方、キノン型分散染料として 1-アミノアントラキノン、2-アミノアントラキノンを用いた。その結果、これらのプロトン供与性はナフトール>ナフチルアミンで、置換基の位置によっては $\beta > \alpha$ の関係となる。アミノアントラキノンのプロトン供与性は 2-アミノアントラキノン>1-アミノアントラキノンとなり、これらはナフチルアミンよりも低い値となる。

1 緒 言

染料が繊維に結合する重要な要素に水素結合があげられる。従来、水素結合に関する分光学的研究は赤外スペクトルによるものが多く、他方紫外スペクトルによる方法はフェノールをはじめとする数種化合物に止まる¹⁻³⁾。これらの結果は、染料のセルロースに対する直接性や、疎水性合成繊維の染色性に有益な示唆を与える。たとえば、ポリエステル繊維の染色にアゾイック染料や分散染料を応用するが、この繊維のカルボニル基はプロトン受容性基であるゆえ、染色力に染料のプロトン供与性が重要な因子となっている。それゆえ、本研究ではプロトン受容体として酢酸エチルを用い、これに対するカップリング成分、ジアゾ成分、分散染料のプロトン供与性を紫外スペクトルで測定し、その間の水素結合形成能を検討した。

2 実 験

2.1 試料および精製

2.1.1 プロトン受容体 使用するプロトン受容体は、i. 測定波長での吸収が小さく、ii. 被検試料と化学変化しない、iii. 分

子会合の低いことを条件とする。本実験ではつぎのように精製した酢酸エチルを使用した。この場合、適用波長で上の条件をいづれも満足した。

酢酸ナトリウムの精製：亜硫酸水素ナトリウムを加え、十分振りまぜた後、分離し炭酸ナトリウムで中和、洗浄する。これを硫酸ナトリウムで乾燥後、蒸留する。

2.2.2 溶媒 プロトン受容体と同様に、測定波長で吸収を示さず、被検試料との化学的相互作用をしないことが前提となる。本実験では主として、シクロヘキサンを用い、その他四塩化炭素も使用した。これら溶媒はつぎの方法で精製し、不純物による吸収帯が完全に消失することを確認した。

シクロヘキサン：発煙硫酸 1%、濃硫酸 10% を加えて 24 時間かきまぜた後に分離する。水、水酸化ナトリウム溶液、過マンガン酸カリウム溶液、水の順序で洗浄し、乾燥、蒸留する。

四塩化炭素：水酸化カリウム溶液で繰り返し洗浄した後、乾燥、蒸留する。

2.1.3 被検試料 α -ナフトール、 β -ナフトール、フェノールは蒸留、1-アミノアントラキノン、2-アミノアントラキノンはアルコールで再結晶した。 α -ナフチルアミン、 β -ナフチルアミンは炭酸ナトリウム溶液中で過熱水蒸気を通じて蒸留し、ついでアルコールで再結晶した。

2.2 方 法

有機溶媒中で被検試料濃度を一定とし、プロトン受容体濃度を種々変えた 3 成分溶液を調製する。これを十分ふりまぜた後、1

* Yoshimi TAKASE, Toshihiko OGAWA 岐阜大学工学部：各務原市那加門前町。

1) 長倉, 日化 74, 153 (1953); 75, 734 (1954).

2) S. Nagakura, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 3070 (1954).

3) S. Nagakura, Gouterman, *J. Chem. Phys.* 26, 881 (1957).

昼夜恒温槽中に放置し、吸収スペクトルを日立製自記分光光度計 EPS-2 U 型で測定した。この際、補償用セルには測定液と同濃度のプロトン受容体を加えて行なった。また溶媒に難溶の試料は、これを十分溶解させた後、沈殿をろ過し、そのろ液を試料原液とした。なお、その濃度は原液、アルコール 1:1 に調製した溶液の紫外部における吸収強度を測定し、別に作製した検量線から求めた。セルは被検試料の溶解度に応じて、10, 50, 100 mm の厚みのものを使用した。セル槽の温度は測定液と同温の水を循環させ一定に保った。

3 結果および考察

3.1 溶媒

β -ナフトール-酢酸エチルの組合せにおいて、溶媒にシクロヘキサン、四塩化炭素を用いた場合の吸収スペクトルを図 1, 2 に示す。シクロヘキサンを溶媒にすると、 β -ナフトールの吸収スペクトルは酢酸エチルの添加により 316, 330 m μ に等吸収点を示しながら新しい吸収帯を長波長側に生ずる。四塩化炭素の場合も同様の現象を示す。

この際 β -ナフトールの濃度は $4 \sim 5 \times 10^{-4}$ mol/l で一定とした。また酢酸エチルの添加は、これによる誘電率の変化が吸収スペクトルに影響すると考えられるので、測定が可能な範囲で、できるだけ少量とすることが望ましい。このため、本実験ではその添加量を 0.5 mol/l 以下で行なった。このような条件での図 1, 2 のスペクトル変化は、 β -ナフトールのヒドロキシル基と酢酸エチルのカルボニル基との間に生ずる水素結合に起因すると考えられる。この場合、プロトン供与体と受容体の間に次式の平衡が成立する。

ただし、 D : プロトン供与体濃度

A : プロトン受容体濃度

DA : 水素結合コンプレックス濃度

図 1 β -ナフトール-酢酸エチル系の吸収スペクトル

溶媒: 四塩化炭素, β -ナフトール: 3.919×10^{-4} mol/l, 温度: 25°C
酢酸エチル (mol/l)

No. 1 ———: 無添加
No. 2 - - - : 0.0411
No. 3 . . . : 0.206

図 2 β -ナフトール-酢酸エチル系の吸収スペクトル

溶媒: シクロヘキサン, β -ナフトール: 5.020×10^{-4} mol/l, 温度: 25°C

酢酸エチル (mol/l)
No. 1 ———: 無添加
No. 2 - - - : 0.0318
No. 3 . . . : 0.127
No. 4 - . - : 0.511

プロトン受容体濃度の異なる A , A' における吸収スペクトルと (1) 式の平衡定数 K の間には次式の関係¹⁾ が知られている。

$$K = \frac{C_A(\epsilon_D - \epsilon') + C_{A'}(\epsilon - \epsilon_D)}{C_A C_{A'}(\epsilon' - \epsilon)} \quad (2)$$

ただし、 C_A , $C_{A'}$: A , A' 系のプロトン受容体の初濃度

ϵ , ϵ' : A , A' 系の一定波長での分子吸光係数

ϵ_D : プロトン受容体無添加における分子吸光係数

(2) 式はプロトン供与体濃度が C_A , $C_{A'}$ に比して極めて低く、プロトン供与体、水素結合コンプレックス濃度がベールの法則に従う場合に成立する。本実験ではこれらをいずれも満足しており、 β -ナフトール-酢酸エチル系について適用すると、表 1 に示す結果となる。

表 1 β -ナフトール-酢酸エチル系の平衡定数 (25°C)

溶媒: 四塩化炭素, β -ナフトール: 3.919×10^{-4} mol/l

C_A (mol/l)	$C_{A'}$ (mol/l)	K_{320}	K_{324}	K_{334}	K_M	$-\Delta F$ (kcal/mol)
0.0411	0.206	13.0	12.9	14.3	13.4	-1.48

溶媒: シクロヘキサン, β -ナフトール: 5.020×10^{-4} mol/l

C_A (mol/l)	$C_{A'}$ (mol/l)	K_{318}	K_{322}	K_M	$-\Delta F$ (kcal/mol)
0.0318	0.5113	22.9	27.9		
0.0318	0.1273	25.4	—	21.2	-1.81
0.1273	0.5110	19.0	19.2		

表中の各平衡定数は、四塩化炭素溶液中では 320 m μ , 324 m μ , 334 m μ , シクロヘキサン溶液では 318 m μ , 322 m μ で、それぞれ求めた。またそれらの平均値 K_M より自由エネルギー変化 ΔF は、 $\Delta F = -RT \ln K_M$ の関係で求まる。表 1 によれば、水素結合形成能は四塩化炭素に比してシクロヘキサン溶液中における方が高い値を示す。この原因については、その系の水素結合を OH...O-C 間の静電的引力と解釈すれば、誘電率の大きい四塩化炭素溶液中では、静電的引力はシクロヘキサン中におけるよりも小と

なり、水素結合形成能も小さくなる。したがって、水浴系での染色では、水の誘電率が高く、また水和現象をとまうので、これより遙かに低い値が予想される。また四塩化炭素溶液中で水素結合形成能の低いのは、 $\text{Cl}\cdots\text{HO}$ の弱い水素結合が存在すること⁴⁾も一因と考えられる。したがって以下の実験には、これらの影響の少ないシクロヘキサンを溶媒とした。

3.2 カップリング成分、ジアゾ成分

合成繊維は一般に構造がち密なため、繊維内への染料の拡散速度が低い。拡散を促進して速く染色するには、分子容の小さいアゾイック染料が適している。

この際カップリング染料にはナフトール類、ジアゾ成分にはアミン類が使用される。本実験では α -ナフトール、 β -ナフトール、 α -ナフチルアミン、 β -ナフチルアミンについて行なった。これらの繊維に対する吸着力は重要な因子となる。たとえばポリエステル繊維は酸浴中では繊維のカルボニル基とナフトールとが水素結合するが、アルカリ浴中ではナフトールが解離して陰イオンとなり、吸着性を失う⁵⁾。この立場より、まずナフトールのプロトン供与性について検討する。 α -ナフトール-酢酸エチル系の吸収スペクトル変化を図3に示す。また、各温度における平衡定数を β -ナフトールと比較した場合、表2、3となる。

図3 α -ナフトール-酢酸エチル系の吸収スペクトル

溶媒：シクロヘキサン， α -ナフトール： 1.292×10^{-4} mol/l，温度：20℃

酢酸エチル (mol/l)
No. 1 — : 無添加
No. 2 --- : 0.0318
No. 3 ---- : 0.127
No. 4 - · - : 0.511

表2 α -ナフトール-酢酸エチル系の平衡定数 (20℃)

溶媒：シクロヘキサン， α -ナフトール： 1.292×10^{-4} mol/l

C_A (mol/l)	C_A' (mol/l)	K_{310}	K_{318}	K_{324}	K_M	$-\Delta F$ (kcal/mol)
0.0318	0.511	15.1	12.0	12.3		
0.0318	0.127	14.8	12.5	8.1	13.2	1.50
0.127	0.511	15.6	16.7	11.6		

表3 平衡定数の温度変化

溶媒：シクロヘキサン

プロトン供与体	10℃	15℃	20℃	25℃	30℃	$-\Delta H$ (kcal/mol)	$-\Delta S$ (e. u.)
α -ナフトール	$\left\{ \begin{array}{l} K \\ -\Delta F \end{array} \right.$ (kcal/mol)	— 1.53	14.3 1.51	13.2 1.52	12.9 1.51	1.8	1.0
β -ナフトール	$\left\{ \begin{array}{l} K \\ -\Delta F \end{array} \right.$ (kcal/mol)	27.2 1.86	24.9 1.84	22.0 1.80	21.2 1.81	—	—

ここでエンタルピー変化 ΔH ，エントロピー変化 ΔS は、 $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ より求まる。上表によれば、 α -ナフトールに比し、 β -ナフトールの方がプロトン供与性が高い。これはナフトールの酸素原子からナフタリン環への電子移動が、 α 位置におけるよりも、 β 位置における方が容易であり、そのため、プロトン供与力が大きくなるものと考えられる。またカップリング成分として広く利用されている β -オキシナフトエ酸についても同様に実験した。この系では酢酸エチル濃度が 0.5 mol/l 以下では吸収スペクトル変化が小さいため解析できなかった。さらに多量を添加した場合は、 β -ナフトールと同様にスペクトル変化を示すが、この際は誘電率の変化による影響が考慮されるので、正確な値は求め得ない。このことから、 β -オキシナフトエ酸は β -ナフトールに比しプロトン供与性が極めて低いことが知られる。この

図4 α -ナフチルアミン-酢酸エチル系の吸収スペクトル

溶媒：シクロヘキサン， α -ナフチルアミン： 2.551×10^{-4} mol/l，温度：20℃

酢酸エチル (mol/l)

No. 1 — : 無添加
No. 2 --- : 0.0322
No. 3 ---- : 0.514

図5 β -ナフチルアミン-酢酸エチル系の吸収スペクトル

溶媒：シクロヘキサン， β -ナフチルアミン： 2.382×10^{-4} mol/l，温度：20℃

酢酸エチル (mol/l)

No. 1 — : 無添加
No. 2 --- : 0.0322
No. 3 ---- : 0.1286
No. 4 - · - : 0.514

- 久保山，日本化学会，電子状態シンポジウム要旨集(1954) p. 13.
- A. S. Fern., H. R. Hadfield, *J. Soc. Dyers & Colourists* 71, 840(1955).

一因に分子内のカルボニル基とキレート環を形成することが考慮される。

ついで、ジアゾ成分について、ナフチルアミンの吸収スペクトル変化を図4, 5に示す。この場合も、酢酸エチルの添加によって等吸収点を示しながら長波長側に新しい吸収帯を生ずる。これらの結果を(2)式に適用し平衡定数を求めると表4, 5となる。

表4 α -ナフチルアミン-酢酸エチル系の平衡定数

溶媒：シクロヘキサン, α -ナフチルアミン: 2.551×10^{-4} mol/l

温度 (°C)	K_{300}	K_{310}	K_{338}	K_M	$-\Delta F$ (kcal/mol)	$-\Delta H$ (kcal/mol)	$-\Delta S$ (e. u.)
10	13.5	—	15.2	14.2	1.5	—	—
15	12.8	14.6	12.8	13.4	1.5	6.9	18
20	11.0	9.7	8.9	9.5	1.3	—	—

表5 β -ナフチルアミン-酢酸エチル系の平衡定数

溶媒：シクロヘキサン, β -ナフチルアミン: 2.382×10^{-4} mol/l

温度 (°C)	K_{270}	K_{285}	K_{340}	K_M	$-\Delta F$ (kcal/mol)	$-\Delta H$ (kcal/mol)	$-\Delta S$ (e. u.)
10	18.5	14.0	—	16.6	1.6	—	—
15	—	11.0	12.9	11.9	1.3	8.1	23
20	—	10.8	9.5	10.2	1.4	—	—

上表にて平衡定数はナフトールにおけると同程度の実験誤差範囲内で一定値を示す。ナフチルアミンのプロトン供与性は、ナフトールに比して小さい。これはプロトン供与性が $\text{OH} > \text{NH}_2$ となる赤外スペクトルからの結果⁹⁾と一致する。また置換基の位置による影響は、 α 置換体よりも β 置換体の方がプロトン供与性が高い。これはナフトールにおけると同様に、ナフタリン環への電子移動によって理解される。

3.3 キノン類

疎水性合成繊維の染色に分散染料が多量に使用されている。こ

図6 1-アミノアントラキノン-酢酸エチル系の吸収スペクトル

溶媒：シクロヘキサン, 1-アミノアントラキノン: 3.64×10^{-5} mol/l, 温度: 15°C

酢酸エチル (mol/l)
No. 1 — : 無添加
No. 2 --- : 0.257
No. 3 ... : 0.514

図7 2-アミノアントラキノン-酢酸エチル系の吸収スペクトル

溶媒：シクロヘキサン, 2-アミノアントラキノン: 2.54×10^{-5} mol/l, 温度: 15°C

酢酸エチル (mol/l)
No. 1 — : 無添加
No. 2 --- : 0.102
No. 3 ... : 0.514

表6 1-アミノアントラキノン-酢酸エチル系の平衡定数

溶媒：シクロヘキサン, 1-アミノアントラキノン: 3.64×10^{-5} mol/l

温度 (°C)	K_{262}	K_{268}	K_{470}	K_M	$-\Delta F$ (kcal/mol)	$-\Delta H$ (kcal/mol)	$-\Delta S$ (e. u.)
10	2.66	1.54	3.91	2.70	0.56	—	—
15	2.34	2.47	2.11	2.31	0.48	3.7	11.1
20	2.20	2.18	2.10	2.16	0.45	—	—

表7 2-アミノアントラキノン-酢酸エチル系の平衡定数

溶媒：シクロヘキサン, 2-アミノアントラキノン: 2.54×10^{-5} mol/l

温度 (°C)	K_{300}	$-\Delta F$ (kcal/mol)	$-\Delta H$ (kcal/mol)	$-\Delta S$ (e. u.)
10	5.5	0.96	—	—
15	4.2	0.81	6.3	19.0
20	3.7	0.77	—	—

の大半を占めるアントラキノン型分散染料の二、三のモデルについて検討した。1-アミノアントラキノン、2-アミノアントラキノンと酢酸エチルの系について実験した結果を図6, 7, 表6, 7に示す。

上表より、これらのプロトン供与性を比較すると、2-アミノアントラキノン $>$ 1-アミノアントラキノンの関係となる。これはフトール、ナフチルアミンについて得た $\beta > \alpha$ の結果と一致する。また 1-アミノアントラキノンのプロトン供与性は α -ナフチルアミンより低く、この減少の一因としてはアミノ基とキノジとの分子内水素結合が考慮される。

(昭和 38 年 5 月, 染色化学討論会で発表)

終りに本研究を御検討いただいた名古屋大学, 小方芳郎教授感謝申し上げます。

6) 坪井, 繊維学会, なぜ染まるか?に関するシンポジウム要旨集 (1960) p. 11.