イオン化原子団をもたない *o, o'*-ジオキシアゾ色素とクロム (III) 塩との反応

(昭和 40 年 10 月 16 日 受理)

山 本 晃 久・増 尾 富 士 雄^{*1}

イオン化原子団をもたない *o, o'*-ジオキシアゾ色素とクロムミョウバンとをエチレングリコール中で 130~135°C, 5 時間加熱反応させ、反応生成物を水溶性成分とアルコール溶解性成分に分け、それぞれのペーパークロマトグラフィー R_f 値、クロム含有率および吸収スペクトル測定値などから、前者中にクロム：色素=1:1 錯塩、後者中に 1:2 錯塩が含まれており、また 1:1 錯塩は熱水抽出、濃縮液の塩酸酸析などの分離操作中に水、アルコールに不溶の重合物をつくることがわかった。

1 緒 言

配位子色素中にイオン化原子団をもたない金属：色素=1:2 の金属錯塩染料は分散性金属錯塩染料としてポリアミド系繊維の染色に重用され、その染色機構は Zollinger ら¹⁾により詳細に研究されている。またこの種の染料はピニロンに対してもある程度の着色性をもっている事実²⁾は両者の染色機構を考察する上に興味がある。

分散性金属錯塩染料の製造特許文献は最近数多く見受けられるが、その合成研究の報文は割合に少なく、いずれも配位子構造のモディフィケーションによる錯塩染料の性質に及ぼす影響^{2,3)}や錯塩染料の立体異性体⁴⁾について論じられており、配位子色素とクロム (III) 塩との反応によるクロム (III) 錯体の生成状態に関しては不明である。

著者らはイオン化原子団をもたない *o, o'*-ジオキシアゾ色素とクロム (III) 塩とをエチレングリコール中で反応せしめ、生成する色素-クロム (III) 錯体の検索を行ないクロム化反応の機構を考察した。

2 実験および結果

2.1 *o, o'*-ジオキシアゾ色素

配位子として用いた *o, o'*-ジオキシアゾ色素は、ジアゾ成分として 4-ニトロ-2-アミノフェノールおよび 5-ニトロ-2-アミノフェノール、アゾ成分としてレゾルシン、 β -ナフトールおよび 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンを用い、それぞれ常法によりアゾ色素 I~N を合成し、アルコール再結晶により精製後、窒素分析、ペーパークロマトグラフィー、アルコール溶液の吸収スペクトルおよび分解熔点などの測定から純度を確かめた。アゾ色素の分析結果は既報⁵⁾の通りである。

2.2 クロム化反応およびクロム化生成物

精製色素 1 mol に対し、クロムミョウバン 1.5 mol の割合、溶媒はエチレングリコールを色素重量の 100 倍量用い、常圧にて

130~135°C, 5 時間かきまぜる。反応後減圧にて溶媒を回収し、水を加えて得られた色素クロム化物を表 1 に示す順に処理して、それぞれ生成物 1~4 を得た。

表 1 *o, o'*-ジオキシアゾ色素のクロム化物の処理順序

表 2 に各生成物のクロマトグラフィー R_f 値⁵⁾、クロム含量、吸収スペクトルおよび原色素に対する収率を示す。

表 2 の結果から、イオン化基をもたない *o, o'*-ジオキシアゾ色素とクロム (III) 塩とのエチレングリコール中での反応生成物のうち、水溶性成分中にクロム：色素=1:1 錯塩が含まれ、また水に難溶でアルコールに溶解する成分中に 1:2 錯塩が含まれており、収率は 1:2 錯塩の方が多。なお 1:1 錯塩は分離操作中に水およびアルコール不溶物 (生成物 2') を生成することがわかった。

3 考 察

エチレングリコール中でのクロム (III) 塩と *o, o'*-ジオキシアゾ色素との反応において、まずエチレングリコールはクロム (III)

*1 Mitsuhsu YAMAMOTO, Fujio MASHIO 京都工芸繊維大学工学部：京都市左京区松ヶ崎。

1) G. Back, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, 41, 2242 (1958); 42, 1539, 1554 (1959).

2) 木村, 黒木, 小西, 他, 工化, 62, 227 (1959); 63, 2000, 2164 (1960); 65, 583 (1962); 67, 339, 1597 (1964); 68, 512 (1965).

3) 飯田, 鈴木, 他, 工化, 67, 118, 121, 124 (1964); 68, 515 (1965).

4) G. Schetty, *Helv. Chim. Acta*, 44, 2193 (1961); 45, 809, 1026, 1095, 1473 (1962).

5) 山本, 増尾, 工化, 68, 688 (1965).

表2 アゾ色素のクロム化生成物 1~4 の分析結果

色素番号	クロム化生成物	ペーパークロマトグラフィ R_f 値	クロム含有率 ^{a)}		吸収スペクトル (アルコール溶液)		収率 %
			実験値	計算値 ^{b)}	λ_{max} (m μ)	$\log \epsilon_{max}$	
I	1	0.82	13.24	12.56	510 (440)	4.2175 4.1000	20
	2	0.80 : 0.56 :	0				
	2'		0				18
	3	0.78 :	0	9.38	520 (460)	4.0041 3.9000	10
	4	0.84 :	0	8.75			22
原色素		0.80 : 0.56			405	4.2514	
II	1	0.84 ^{c)}	11.91	11.60	第1吸収帯 585 第2吸収帯 553	4.1820 4.1680	20
	2	0.53 :	0				
	3	0.84	7.98	7.79	第1吸収帯 595 第2吸収帯 560	3.9800 3.9885	50
	4		0				10
原色素		0.53			495	4.3174	
IV	1	0.90 ^{c)} : 0.68 : 0.47	10.93	10.87	580 (460)	4.2626 4.2230	10
	2	0.88 : 0.61 : 0.48					
	2'	0.85 :	0				7.5
	3	0.85	7.55	7.44	580 (460)	3.9797 3.9335	10
	4	0.85 :	0				50
原色素		0.47 : 0			410	4.3801	
III	3	0.90	7.60	7.79	$-\log T(0.1005g/5000ml)$ 第1吸収帯 616 第2吸収帯 580	0.3485 0.3500	40

a) クロム含有率は試料を焼いて Cr_2O_3 として定量。

b) 生成物1は金属:色素=1:1, 生成物3は1:2として計算した。

c) スポットは集中的で色相が濃い。

塩との間にコチレングリコールクロム(III)錯体を生じ、

エチレングリコールクロム(III)錯体

この錯体と色素との間の配位子置換反応および生成した1:2錯塩の酸加水分解により1:1錯塩および1:2錯塩を得る⁶⁾。こ エチレングリコール
クロム(III)錯体o,o'-ジオキシン
アゾ色素1:1クロム錯塩
(Yは中性の配位子)
[イオン化基を持った1:1錯塩]
よりも配位子解離しやすい

6) 山本, 増尾, 工化, 68, 2420 (1965).

1:2クロム錯塩
[イオン化基をもつ1:2錯塩]
塩よりも酸加水分解しやすい

の関係を模式で示すと、式(1)、(2)のようになる。

以上の反応系においてエチレングリコールは反応溶媒としてのみならず Cr^{3+} の配位子解離によるオール化の防止剤としても有効に働き、反応(1)→反応(2)と順調に進み1:2錯塩の生成をたすけ、また1:2錯塩の酸加水分解がイオン化基をもつ1:2錯塩にくらべて少ないことが相まって1:2錯塩の生成量が多くなるものと考えられる。

イオン化基をもたない色素の1:1クロム錯塩は長時間煮沸すると水に不溶となる⁷⁾。またこれと類似の市販イルガラン染料の1:1クロム錯塩を水中で煮沸するかまたは長時間放置することにより2分子重合物をつくる⁸⁾ 事実が報告されている。著者らの得た生成物2'および4はこれに相当するものと思われる。

PBレポート⁹⁾による無水クロム酸、ギ酸法でクロム化した木村らの結果(1959)²⁾の中から、著者らの用いたアゾ色素と同一構造のクロム錯塩の性質を比較した(表3)。この表からI.G.法より著者らのクロム化法の方が良い結果を与える場合のあることがわかるであろう。

表3 1:2クロム錯塩の色相

アゾ色素の構造	クロム化法	アゾ色素		1:2クロム錯塩	
		エタノール溶液 λ_{max} (m μ)	色	エタノール溶液 λ_{max} (m μ)	染色物の色相 アミラン ビニロン
I.G.法	508	赤	493	赤 にぶ赤
	著者らの方法	495	ピンク	第1吸収帯 595 第2吸収帯 560	色相はアミランに同じ淡色
I.G.法	407	黄	410	暗い黄味だいたい 暗い黄
	著者らの方法	410	黄	580 (460)	色相はアミランに同じ淡色

(昭和35年11月, 日本化学会東海支部大会一部発表)

7) H. D. K. Drew, R. E. Fairbairn, *J. Chem. Soc.*, 1939, 823.8) G. Schetty, *J. Soc. Dyers Colourists.*, 71, 705 (1955).

9) P. B. 73561, p. 701.