図 3-2 無機性/有機性 y と物性値 X との関係

X_5 は溶解度パラメーターで、 X_6 は分子量比、●×○は図 3-1 と同じ

3.6 無機性/有機性と他の物性値との関係

両者の関係を染料およびアミノ酸についてみると表 5 および図 3 に示すようになりによい直線関係がある。

すなわちアントラキノン型染料はどの物性値に対しても関係が大である。

図 3 をみると全化合物については結合モーメントが良い直線傾向を示している。

以上のことからペーパークロマトグラフィーにおける R_f 値は主として溶質の C-C あるいは C-H 結合 (ホモ結合) 以外のいわゆるヘテロ結合が分子中に占める割合 (重み) によって溶質と溶質あるいは溶剤との間の相互作用に差が生じることにより定まるものと考えられ、結合の加成性よりみて分子中に互いにほぼ独立した多極子があり、それが分子中の密度に応じて分子間相互作用の原因となっていると考えることもできるが詳しい考察はあとでやりたい。

本研究について御指導をいただいた京都大学工学部吉田善一教授に厚く感謝する。

ニトロベンゼン誘導体とアントラキノン系分散染料との相互作用

(昭和 43 年 8 月 8 日 受理)

須田 昌男・中島 富士雄・宇治川 秀雄^{*1}

ニトロベンゼン誘導体とアミノアントラキノン系分散染料との相互作用を、主としてペーパークロマトグラフ法によって検討し次のことを明らかにした。

相互作用によって、染料は誘導体と 1:1 あるいは 1:1.5 の組成のコンプレックスを形成する。この組成は用いる誘導体の種類で異なるものである。

ヒドロキシル基を有する誘導体では、コンプレックス形成は水素結合によって説明されるが、この基を含まない場合には、誘起双極子によって相互作用しているものと思われる。

相互作用の強さは、誘導体をキャリアーとして分散染料で染色した染色物の色相あるいは主波長と関連している。この事実は、相互作用ないしはコンプレックス形成が、単に染浴内だけではなく繊維上においても重要な役割を果していることを意味している。

1 緒 言

すでに報告¹⁾したように、アクリル系繊維の分散染料による染色において、ニトロベンゼン誘導体をキャリアーとして用いると、単なる濃色化ばかりでなく、著しい色相の変化が生じ、刺激純度も顕著に向上するという例が多い。この現象は、キャリアーが単に繊維上に残留していることでは説明できないので、ニトロベンゼン誘導体と染料の混合溶液の吸収スペクトルに等吸収点が存在することなどを勘案して、両者間の相互作用によるコンプレックス形成も関与しているものと推定したのである。

本報ではこの問題解明の一つの端緒として、この相互作用がいかなるものであるかを、ペーパークロマトグラフ法^{2,3)}を主として用いて検討する。

2 試料および実験方法

2.1 試 料

分散染料としては、表 1 の 6 種のアントラキノン系のものを選び、それぞれエタノールあるいはエタノール-水で再結晶、精製を繰返し、恒融点となった状態で供試した。未補正のままの融点には文献値とやや異なるものがあるが、文献値の測定法、補正の有無などに不明の点があるので、一応、恒融点となったところで精製を終了した。なお、以下においては染料を C. I. Disperse No. で略記する。

ニトロベンゼン誘導体としては、前報¹⁾に用いたもののうち、2,4-ジニトロアニリン (アニリンと略記) を除く 6 種を用いた。これを略号とともに示すと表 2 になる。

スペクトル測定用溶媒としてはエタノールを、ペーパークロマトグラフ法における展開剤としてはメタノールとジオキサンを用いた。それぞれの精製法は既報⁸⁾に準ずるので省略する。

2.2 実験方法

相互作用を検討するためのペーパークロマトグラフ法について

*1 Yoshio SUDA, Fujio NAKAJIMA, Hideo UJIGAWA 繊維工業試験所：横浜市神奈川区沢渡。

1) 須田昌男、中島富士雄 (繊維工業試験所研究発表会、昭和 41 年 11 月、横浜講演)。

2) 須田昌男、宇治川秀雄、繊維誌、19、563 (1963)。

3) 須田昌男、宇治川秀雄、繊維誌、20、176 (1964) など。

表 1 染 料

C.I. Disperse No.	構 造	融 点 (°C)	
		測 定 値	文 献 値
Violet 1		262	262 ⁴⁾
Blue 4		217	220~224 ⁴⁻⁶⁾
Violet 8		280	—
Red 15		211	210~ 84.5, 7)
Red 4		217	—
Blue 26		>300	>300 ⁴⁾

表 2 ニトロベンゼン誘導体

誘 導 体 (略称)	構 造
4,6-ジニトロ- <i>o</i> -クレゾール (クレゾール)	
α -ジニトロフェノール (α -フェノール)	
<i>p</i> -ジニトロフェノール (<i>p</i> -フェノール)	
2,4-ジニトロアニソール (アニソール)	
2,4-ジニトロクロルベンゼン (クロルベンゼン)	
<i>m</i> -ジニトロベンゼン (ベンゼン)	

は、すでに繰返し報告^{2,8)}しているもので、その詳細は省略するが、次の2式を用いる。

$$\log \frac{R_f - R_{f0}}{(1 - R_f)R_{f0}} = \log K + m \log [A] \quad (1)$$

$$-\Delta F = 2.30 RT \log K \quad (2)$$

ここで R_{f0} は添加物濃度 $[A]$ が0のときの R_f 値、 K は相互作用の際の平衡定数、 m は結合分子比、 $(-\Delta F)$ は自由エネルギー変化を意味する。ただし、 $(-\Delta F)$ には展開剤の影響も含まれるので、相互作用に関する絶対値ではなく、あくまでも相対値にすぎないことを留意すべきであろう。

本報においては、添加物としてはニトロベンゼン誘導体を、展

開剤としては、これら誘導体の溶解性を考慮して決定したメタノール-ジオキサン (80:20) 混合溶媒をそれぞれ使用した。

なお、展開は $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温槽中で、東洋濾紙 No. 50 (40 cm×40 cm) を用いた上昇法⁹⁾ によって行なった。

以上のほかに、エタノールを溶媒として、染料とニトロベンゼン誘導体の混合溶液の吸収スペクトルを自記分光光度計 EPS-II 型 (日立) で測定した。このときセルの厚さは、光学密度がほぼ 0.5 以下になるように 1~100 mm の範囲で選択した。

3 実験結果および考察

3.1 染料の吸収スペクトルに対するニトロベンゼン誘導体の影響

前報¹⁾ で明らかにしたように、染料 Violet 1 のエタノール溶液に α -フェノールを加えると、その濃度とともに吸収スペクトルが変化するが、この曲線群には等吸収点が存在する。このことは、Violet 1 と α -フェノールとの相互作用によってコンプレックスが生じ、しかもこれらが平衡系を構成していることを意味している。したがって、光学的連続変化法の Y 関数^{10,11)} を利用すれば、相互作用が検討できるはずである。

図1は Violet 1 と α -フェノールについて Y 関数を求めたものであるが、このピークの位置が正確に決定できれば分子結合比 m が求められるわけである。ところが実際には Y 値が非常に小さいので、実験誤差を考慮すると、この図からコンプレックスの組成を断言するのは危険と思われる。図1でピークの位置は、染料のモル分率 0.4 ないし 0.5 のところに認められるが、0.4 とするとコンプレックスの組成 (染料: α -フェノール) 1:1.5, 0.5 とすると 1:1 となるわけである。いずれが正しいかは決定できないので、ここでは単に、染料1に対して α -フェノールが1~1.5の割合でコンプレックスを形成することだけを指摘しておきたい。

他の染料と誘導体の組み合わせについても、まったく同じ傾向が認められ、いずれの場合にも染料:誘導体、1:1~1.5 の形のコンプレックスの存在が確認されるが、詳細は省略する。

なお、コンプレックスの構成比がこの程度の精度でしか求めら

図 1 連続変化法による相互作用の検討

染料: Violet 1, 誘導体: α -フェノール, 全濃度: 2.8×10^{-4} mol/l, 波長: 552 m μ (10 mm セルに換算)

- C. L. Bird, *J. Soc. Dyers Colourists*, 70, 68 (1954).
- D. Patterson, R. P. Sheldon, *ibid.*, 76, 178 (1960).
- R. Daruwalla, V. R. Limaya, *ibid.*, 74, 464 (1958).
- D. Patterson, R. P. Sheldon, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1254 (1959).
- 須田昌男, 繊維誌, 16, 962 (1960).

- 須田昌男, 宇治川秀雄, 織工試研究報告, 62, 47 (1962).
- W. C. Vosburgh, G. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 437 (1941).
- A. E. Harvey, D. L. Manning, *ibid.*, 72, 4488 (1950).

れないために、これをもとにする平衡定数の算出には極めて大きな誤差を伴うので、この値についての検討は遠慮すべきものと考えられる。

ところで、前報¹⁾でも指摘したように、染料とニトロベンゼン誘導体との間の相互作用の存在を裏付けるもう一つの事実が、低波長域におけるスペクトルの変化である。たとえば²⁾、Violet 1 のエタノール溶液に α -フェノールを 3.68×10^{-5} mol/l 程度加えるだけで、等吸収点以下の波長域では吸収が急増し、しかもこれ以上の濃度の増大による変化はあまり顕著なものではない。このような変化は、Violet 1 と α -フェノールの混合によって、新しい吸収が生じたこと、さらには、両者の間の相互作用の存在を示唆しているものと考えられる。これを、他の染料での例も含めて示したものが図2である。

図2 染料溶液の光学密度に対する α -フェノールの影響

α -フェノール濃度単位: 3.48×10^{-5} mol/l, 測定波長: 400 m μ

(ただし、図中の直線は α -フェノール単独での光学密度)

●: Red 4, ●: Violet 8, ○: Blue 26

図2は染料溶液³⁾に α -フェノールを添加することによる光学密度の増分を、 α -フェノール濃度に対してプロットしたものであって、縦軸は(混合溶液の光学密度)-(染料単独での光学密度+ α -フェノール単独での光学密度)をあらわしている。このような値をとった場合には、染料と α -フェノールとの間に相互作用がなければ曲線は常に横軸と一致するはずであるが、実際にはどの染料においても非常に大きな値を有する。このことは、等吸収点の存在と同様に、相互作用の寄与を示しているものと考えられる。

なお、図中には α -フェノール自体の光学密度の濃度依存性も付記してあるが、これがどのような濃度においても、他の3本の曲線に比較して著しく小さな値となっていることから、相互作用に基づく光学密度の増分がいかに大きなものであるかが理解できよう。

以上のような事実は、例にあげた α -フェノールばかりではなく、他の5種のニトロベンゼン誘導体のいずれにおいても認められることなので、混合溶液のスペクトルに関しては次のような結論が得られる。

*2 前報1)の図6の例。

*3 濃度は、最大吸収波長における光学密度が1以下になるように調節したものである。正確な値は不明であるが、図2の目的には何ら差支えないものと考えられる。

(1) 等吸収点の存在および低波長域での吸収スペクトルの著しい変化は、染料とニトロベンゼン誘導体との間に相互作用があることを示す。

(2) 光学的連続変化法によると、この相互作用は、染料1分子に対し、誘導体1~1.5分子の構成比のコンプレックス形成に基づくものと考えられる。

3.2 ペーパークロマトグラフ法による相互作用の検討

染料 Violet 1 とクレゾールの組み合わせを例として、ペーパークロマトグラフ法を適用した場合の計算は表3のとおりである。このような計算を各染料-誘導体の組み合わせについて行ない、誘導体濃度と $\frac{R_f - R_{f_0}}{(1 - R_f)R_{f_0}}$ とのそれぞれの対数を両軸にプロットすると、たとえば図3あるいは図4が得られる。

この両図は Violet 1 についてのものであるが、どの誘導体でもかなり良好な直線が得られているので、既報のエステル類²⁾、アミン類⁸⁾、アルコール類¹²⁾、フェノール類¹³⁾ などと同様に、ニトロベンゼン誘導体においてもペーパークロマトグラフ法が利用できることは明らかである。

他の染料においても直線が成立するので、それぞれの直線の勾配から染料と誘導体の結合比 m を、切片の値から K を求め、その K から自由エネルギー変化 ($-\Delta F$) を計算し、これらをまとめると表4になる。

染料による差の究明は別の機会にゆずることにして、ここではニトロベンゼン誘導体の影響を検討してみる。

まず分子の結合比 m をみると、クレゾールではどの染料の場合

表3 Violet 1 とクレゾールとの相互作用の計算

クレゾール濃度 (mol/l)	R_f	$R_f - R_{f_0}$	$1 - R_f$	$\frac{R_f - R_{f_0}}{(1 - R_f)R_{f_0}}$
0	0.80	—	—	—
5.02×10^{-2}	0.81	0.01	0.19	6.6×10^{-2}
1.11×10^{-1}	0.83	0.03	0.17	2.2×10^{-1}
1.51 "	0.85	0.05	0.15	4.2 "
2.51 "	0.87	0.07	0.13	6.7 "
3.51 "	0.90	0.10	0.10	1.3 "
5.02 "	0.93	0.13	0.07	2.3 "

注) R_{f_0} はクレゾール濃度0のときの R_f 値 0.80 である。

図3 染料 Violet 1 における $[A]$ と $\frac{R_f - R_{f_0}}{(1 - R_f)R_{f_0}}$ との関係 (1)

●: クレゾール, ○: α -フェノール, ●: p -フェノール

12) 須田昌男, 宇治川秀雄, 繊維誌, 20, 324 (1964).

13) 須田昌男, 宇治川秀雄, 繊維誌, 20, 619 (1964).

図 4 染料 Violet 1 における $[A]$ と $\frac{R_f - R_{f0}}{(1 - R_f) R_{f0}}$ との関係 (2)

○：クロルベンゼン，●：ベンゼン，◐：アニソール

表 4 相互作用における m , K および $-\Delta F$

染料誘導體 類別數								
		CH ₃	OH	OH	OH	OCH ₃	Cl	NO ₂
		NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂
Violet 1 {	<i>m</i>	1.5	1.0	1.0	0.9	1.1	1.0	
	<i>K</i>	5.2	2.2	1.0	2.0	1.7	1.6	
	<i>-ΔF</i>	990	480	0	420	320	280	
Blue 14 {	<i>m</i>	1.4	1.1	0.8	0.9	0.9	1.0	
	<i>K</i>	4.8	2.0	1.15	2.9	1.85	1.25	
	<i>-ΔF</i>	950	420	90	640	370	140	
Violet 8 {	<i>m</i>	1.4	1.1	0.9	0.9	0.9	0.9	
	<i>K</i>	4.0	1.15	0.58	1.8	1.6	1.25	
	<i>-ΔF</i>	840	90	-330	350	280	140	
Red 15 {	<i>m</i>	1.4	1.1	1.0	1.0	1.1	1.1	
	<i>K</i>	4.0	1.6	1.1	2.4	1.7	1.45	
	<i>-ΔF</i>	840	280	60	530	320	220	
Red 4 {	<i>m</i>	1.4	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	
	<i>K</i>	6.7	2.9	1.25	2.9	1.95	1.7	
	<i>-ΔF</i>	1150	640	140	640	400	320	
Blue 26 {	<i>m</i>	1.4	1.0	1.0	0.9	1.0	1.0	
	<i>K</i>	6.3	2.8	1.15	2.8	1.9	1.7	
	<i>-ΔF</i>	1110	620	90	620	390	320	
<i>-ΔF</i> : cal/mol.								

$-\Delta F$: cal/mol.

にも 1.4~1.5 であるが、その他の誘導体では、染料や誘導体の種類に関係なく 0.8~1.1 の範囲に入っている。すなわち、クレゾールでは染料 1 個に対してはほぼ 1.5 個、その他の誘導体ではほぼ 1 個結合したコンプレックスが生成しているものと見なすことができる。

このことは、スペクトル測定に基づく光学的連続変化法によって得られた、1:1~1.5 という結果とまったく一致している点、ペーパークロマトグラフ法の妥当性を裏付けている。また、構造が類似しているにもかかわらず、クレゾールの結合比だけが異なることは、非常に興味深い問題である。

次に、 K と $-\Delta F$ のうち、相互作用をエネルギー的に直接あらわしているという意味で、 $-\Delta F$ に注目する。

$-\Delta F$ の値は、展開剤によって異なる相対的なものであるが、類似構造の誘導体の相互の比較には差支えないので、6 種の誘導体を OH 基を含むものと否とにわけると、どの染料でも誘導体の影響はまったく同じ傾向を示している。

すなわち、OH 基を含む誘導体では、 $-\Delta F$ は

クレゾール > α -フェノール > p -フェノール

の順であり、含まないもの場合には

アニソール > クロルベンゼン > ベンゼン

の順になっている。

このような順序は何によってきまるものであろうか、相互作用の本質は何であらうか。

まず OH 基を含む誘導体、すなわちニトロフェノール誘導体を考えてみる。

すでに詳細に報告¹³⁾したように、フェノール類はアミノアントラキノン系分散染料と $Y-\langle \text{---} \rangle-\text{OH} \cdots \cdots X\text{-Dye}$ (Y : 置換基, X : 染料中のプロトン受容基) の形の水素結合を形成する。

このことは、フェノールの pK_a^* 値が小なるほど、染料との相互作用が強いということの一つの根拠にしたものである。本報における 3 種のニトロフェノール類の pK_a 値をみると、クレゾール 4.2, α -フェノール 4.1, p -フェノール 7.2 の値を有している。

α -フェノールと p -フェノールとで、前者のほうが、 pK_a 値が小で、 $-\Delta F$ が大であることは、既報のフェノール類の場合とまったく同様なので、この両者に関しては、前述の形の水素結合によるコンプレックス形成で十分に説明できる。

ところがクレゾールと α -フェノールとを比較すると、 pK_a 値がほぼ等しいにもかかわらず、前者の $-\Delta F$ 値のほうがずっと大きくなっている。

この点に関しては必ずしも明らかではないが、両誘導体の構造の差が、OH 基に対して o -位置の CH_3 基の有無にあることが注目される。既報の場合にも、 o -化合物は p -あるいは m -化合物と比べると、 m 、 $-\Delta F$ のいずれも特異な値を示していたのであるし、本報のクレゾールでも、他の誘導体とは異なり m が 1.5 になっている。換言すれば、クレゾールは既報の o -化合物と類似な挙動をなしているのであって、このことからみると、やはり前述の水素結合が寄与していると推定することができる。

次に OH 基を含まない誘導体をみると、これらはいずれも m -ジニトロベンゼンの同じ位置に、それぞれ H, Cl, OCH_3 を導入したものである。したがって、 $-\Delta F$ 値の差はこの 3 置換基の性質の差によるものと思われる。

誘導体全体の性質をあらわす双極子能率は、アニソール 4.6~4.9 D, クロルベンゼン 3.65 D, ベンゼン 4.19 D であって^{14,15)}、これらの値と $-\Delta F$ 値とは何ら明確な関係はない。置換基の性質をあらわすハメットの σ 値も、それぞれ -0.27, 0.23, 0 なのでこれから結論を得ることはないし、そのほか、静的誘導効果 (I_s)、動的誘導効果 (I_d)、静的電子互変異性効果 (M)、動的電子互変異性効果 (E) などをみても、明白な順序が認められるのは E 効果だけである。

E 効果は $\text{OCH}_3 > \text{Cl} > \text{H}$ の順になっていて¹⁶⁾、それぞれを置換基として含む誘導体の $-\Delta F$ 値の大小の順序とまったく一致している。この E 効果が相互作用に関与している可能性はある。しかし、この効果の大きさがかなり異なっているにもかかわらず、3 誘導体の $-\Delta F$ の差はあまり顕著ではないので、このような誘導的な極性の意義を高く評価するのはやや疑問である。むしろ、

*4 日本化学会編，“化学便覧”，丸善（1958）p. 869 の K_a から計算。

14) K. P. McAlpine, C. P. Smyth, *J. Chem. Phys.*, 3, 55 (1935).

15) L. G. Groves, S. Sudgen, *J. Chem. Soc.*, 1094 (1934).

16) 井本 稔，“有機電子論 I”，共立出版（昭 32），Chap. 4.

相互作用は誘導体共通の結合、たとえばニトロ基による極性力あるいは分散力などを主とし、置換基がそれに若干影響していると考えるのが妥当であろう。

ここで、このような相互作用と、前報¹⁾で明らかにしたアクリル系繊維の染色に際しての色相変化とを比較してみよう。

ニトロベンゼン誘導体をキャリアーとしてアクリル系繊維を染色すると、色相の変化が起こったのであるが、この効果は染料の種類には無関係に、誘導体の性質による一定の順序を示していた。

すなわち、OH 基を含む誘導体では、染料 Blue 26 で、クレゾール 568 m μ 、 α -フェノール 561 m μ 、*p*-フェノール 481 m μ という例で明らかなように、色相をあらわす主波長は、必ずクレゾール> α -フェノール>*p*-フェノールの順にあった。

OH 基を含まないものではこれほど顕著ではないが、それでも順序そのものは判然としていた。染料 Blue 26 では、アニソール 486 m μ 、クロルベンゼン 481 m μ 、ベンゼン 477 m μ であって、Violet 1 でそれぞれ 556* m μ 、559* m μ 、560* m μ 、Red 4 で 493* m μ 、497* m μ 、498* m μ (*印は補色の主波長)と、いずれの染料においても、主波長はアニソール>クロルベンゼン>ベンゼンとなっている。

この順序は、OH 基の有無いずれのグループでも、 $-ΔF$ 値の順序とまったく一致しており、各グループ内では $-ΔF$ 値が大なるものほど、主波長が長波長側に移動している。これには一切の例外がないので、ニトロベンゼン誘導体と染料との相互作用ないしは両者間のコンプレックス形成は、単に染浴内のみではなく、繊維上においても重要な役割を果していると思ふことができる。

展開剤の影響があることを考慮すると、両グループの $-ΔF$ 値の比較は困難であるが、OH 基を含むもののほうが主波長の変化がはるかに著しいことからみると、色相の変化の主たる原因は、水素結合によるコンプレックス形成にあると考えられる。

なお、本報で $-ΔF$ 値を求めなかったアニリンをキャリアーとしても大きな変色が認められた¹⁾のであるが、これも、2 個の NO₂ 基のために強いプロトン供与体となった NH₂ 基が、フェノール類と同じ形式で水素結合する³⁾という事実によって十分に理解される。

以上のように、ペーパークロマトグラフ法の適用によって、染料とニトロベンゼン誘導体との間では、一定組成比のコンプレックスが生じて平衡系を構成すること、このコンプレックスは OH 基を含む誘導体では水素結合を主とした結合に基づいていること、および、相互作用の強さと染色物の色相との間には密接な関係があることが結論される。

OH 基を含まないもののコンプレックスには、誘起双極子力が働いていると推定されるが、必ずしも明らかではなく今後の検討を必要とする。

4 総 括

主としてペーパークロマトグラフ法によって、アミノアントラキノン系分散染料とニトロベンゼン誘導体との相互作用を検討した。

染料と誘導体との間には、誘導体の性質によってきまる一定の組成比のコンプレックス (1:1 あるいは 1:1.5) が生じ、しかもこれは平衡系として存在している。誘導体に OH 基を含む場合のコンプレックスは、OH 基による水素結合のために生ずるものであるが、含まない誘導体では誘起双極子力が関与しているものと推定される。

相互作用の強さは、これら誘導体をキャリアーとして分散染料で染色した染色物の色相ないしは主波長と密接な関係がある。このことは、この相互作用 (コンプレックスの形成) が単に染浴内だけではなく、繊維上においても重要な役割を果していることを意味している。