(日本化学会誌, 1973, p. 1970~1974)

四塩化炭素中におけるアントラキノ染料と 安息香酸エチルとの相互作用

(1973 年 1 月 30 日 受理)

喜多村 一夫*・古 川 安*・吉 田 善一**

ポリエステル繊維の染色における繊維、染料間結合力に関する基礎的知見を得ることを目的として、四塩化炭素中におけるアントラキノ染料と安息香酸エチル (EB) 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り検討した。

EB の不存在および存在下における染料の R_f 値を R_{f0} および R_f とし、展開剤中における EB 初濃度および染料と EB との錯体生成の平衡定数をそれぞれ c_A および K_m (m は染料に対する EB 結合比; $m=1, 2, \dots$) とすると

$$\log \frac{R_f - R_{f0}}{(1 - R_f) R_{f0}} = \Sigma K_1 \cdot c_A + \Sigma K_2 \cdot c_A^2 + \Sigma K_3 \cdot c_A^3 + \dots$$

の関係があることを導き、これを用いて ΣK_1 および ΣK_2 を求めた。ここで、 ΣK_1 , ΣK_2 などは、各結合比ごとに 2 種以上の錯体生成反応が共存する場合の各結合比ごとの平衡定数の和である。

その結果、通常は染料のカルボニル基とエステル基との双極子間引力による 1:1 型錯体を生成するが、フェノール性水酸基を有する染料では、1:2 型錯体も生成すること、またこの場合、双極子間引力による錯体以外に水素結合錯体も生成し、 ΣK_1 が非常に大きくなること、などがわかった。

1 緒 言

アントラキノ染料と酢酸メチルとは、ジオキサン水溶液中でエステルとカルボニル基との間の双極子間引力による錯体を生成することがポーログラフ法により確かめられている¹⁾。一方、このような錯体の生成について検討する場合、ペーパークロマトグラフ法が簡単で有効な手段であることも知られている²⁾。

そこで、ポリエステル繊維の染色における繊維-染料間結合力についての基礎知見を得るため、繊維のモデルとしての安息香酸エチル (以下 EB と略記する) と、これと双極子間相互作用以外の相互作用も期待されるアントラキノ染料とを用い、四塩化炭素中におけるいろいろの染料-EB 間相互作用について、主としてペーパークロマトグラフ法を用いて検討することにより、二三の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

染料: 市販品または既知の方法で合成した染料を、再結晶およびアルミナカラムクロマトグラフ法を併用して精製した (表 1)。

四塩化炭素, EB およびフェノール: 市販の試薬特級を常法により精製した。

2.2 展開方法

展開剤として、水飽和四塩化炭素およびこれにいろいろの濃度の EB を添加したものを用いた。

また展開は、東洋汙紙 No. 50 を用い、 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の定温槽中で上昇法により行なった。染料のアセトン溶液を 2.5~3 cm の間隔にスポットした汙紙を乾燥したのち、展開装置にとりつけた。汙紙の下端が接触しない程度に展開剤を入れ、一夜間放置して装置内部を平衡状態に達させたのち、展開剤を原点から 1 cm 下まで注入して展開を開始し、原点から 15 cm のところまで展開した。

テーリングを防止するためスポットする染料濃度をできるだけ薄くしたので、自然光のもとでは展開位置を確認できない場合も生じたが、この場合にはブラックライトを用いてその位置を確認した。それでも一部にテーリングを生じるスポットがあったが、これらのスポットについては、須田らと同様の方法で R_f 値を算出した³⁾。

2.3 電子スペクトルおよび赤外吸収スペクトルの測定

電子スペクトルは島津自記分光光度計 MPS 50 L を、また赤外吸収スペクトルは日立 Perkin Elmer 125 型赤外分光光度計を用いて常法により測定した。

3 結果および考察

3.1 R_f 値の解析法

汙紙分配クロマトグラフィーにおいては、一般に式 (1) が成立

3) 須田昌男, 宇治川秀雄, 織工試研究報告, No. 62, 47 (1962)。

* 帝人株式会社繊維加工研究所, 567 茨木市耳原

** 京都大学工学部, 606 京都市左京区吉田

1) 吉田善一, 田尻弘水, 小田良平, 工化, 72, 1537 (1969)。

2) 吉田善一, 田尻弘水, 小田良平, 工化, 65, 1067 (1962)。

することが確かめられている⁴⁾。

$$R_f = \frac{1}{1 + a \frac{c_f}{c_s}} = \frac{1}{1 + ak} \quad (1)$$

ここで c_s および c_f は、それぞれ、移動相および汚紙に保持される固定相中における展開物質の濃度であり、 a は汚紙定数である。いま展開物質である染料 (D) が移動相中で EB(A) と

で示される錯体 DA_m を生成する場合、平衡定数 K は

$$\log \frac{R_f - R_{f0}}{(1 - R_f)R_{f0}} = m' \log c_A + K \quad (3)$$

で与えられる²⁾。ここで R_{f0} および R_f は、それぞれ、EB の不存および存在下における染料の R_f 値で、また c_A は展開剤中の EB 初濃度である。しかし式 (2) 以外の種類の相互作用が共存する場合には、当然 R_f 値にその影響が現われてくる。

また一方、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-OH$ などの置換位置が 1-位であるアントラキノン染料と酢酸メチルとの間の相互作用 (錯体生成) は、 $>C=O$ と $-COO^-$ 間の双極子間引力によることがポーラログラフ法による実験から明らかにされている¹⁾。これらの染料では、水素結合性基は分子内水素結合を形成しているため⁶⁾、染料をプロトン供与体としエステルをプロトン受容体とする水素結合錯体の生成は無視できるものと考えられるが、ここで検討しようとする染料には、表 1 に示したように、このような水素結合錯体の生成が無視できない染料も含まれている。したがってこれらの染料については、双極子間引力による錯体以外に、水素結合錯体の生

成も考慮しなければならない。そこで本報においては、移動相中で 1 種以上の錯体が生成しているという前提のもとに、 R_f 値の変化を解析する。

いま、移動相中において 1:1 型錯体の生成する反応が p 個、1:2 型錯体のそれが q 個、……1: m 型錯体のそれが r 個あるものとする⁶⁾、

一般に、

したがって移動相中の全染料濃度 c_s は

$$c_s = [D] + \{[DA(1)] + \dots [DA(p)]\} + \{[DA_2(1)] + \dots [DA_2(q)]\} + \dots \{[DA_m(1)] + \dots [DA_m(r)]\}$$

ところで、EB は実験温度において四塩化炭素とは任意の割合で混合するが、その水に対する溶解度は 0.0067 mol/l (ただし熱時)⁷⁾ である。したがって、展開剤中の EB 濃度約 1 mol/l (約 0.1 mol 分率) 以下で実験する場合について、単純に分配則を適用して固定相 (水) 中における EB 濃度を試算すると、最大約 0.00067 mol/l となる。さらに、平衡定数も非常に小さい (約 15 l/mol 以下) から、固定相中においては錯体の生成が無視できるものとし、式 (4) の平衡定数を用いて整理すると

$$k = \frac{c_f}{c_s} = \frac{c_f}{[D] \left\{ 1 + \sum_1^p K_1 \cdot [A] + \sum_1^q K_2 \cdot [A]^2 + \dots + \sum_1^r K_m \cdot [A]^m \right\}}$$

R_f 値と同様に $[A]=0$ のときの k を k_0 で表わすと

$$k = k_0 \cdot \frac{1}{1 + \sum_1^p K_1 \cdot [A] + \sum_1^q K_2 \cdot [A]^2 + \dots + \sum_1^r K_m \cdot [A]^m}$$

EB 濃度にくらべ十分小さい染料濃度で展開を行なったとすると、 $[A]$ のかわりに EB の初濃度 c_A が用いられるから

$$\begin{aligned} &\frac{k_0}{k} - 1 \\ &= \frac{R_f - R_{f0}}{(1 - R_f)R_{f0}} = \frac{\sum_1^p K_1 \cdot c_A + \sum_1^q K_2 \cdot c_A^2 + \dots + \sum_1^r K_m \cdot c_A^m}{(1 - R_f)R_{f0}} \end{aligned} \quad (5)$$

したがって、 $(R_f - R_{f0}) / (1 - R_f)R_{f0}$ と c_A との関係を実験的に求め、これから式 (5) の右辺の係数を推定すればよいが⁸⁾、ここでは、次節に述べるように図を用いて求めた。

3.2 R_{f0} , ΣK_1 および ΣK_2

供試染料の R_{f0} 値を表 1 に示した。また、スポットの直径が

Table 1 mp, R_{f0} , ΣK_1 and ΣK_2 of anthraquinone dyes

tested Dyes		mp (°C)	R_{f0}	ΣK_1	ΣK_2
Number	Substituents				
1	1-NH-	140.8	0.97	—	—
2	1-NH- -NH ₂	204	0.74	5.9	—
3	1-NH- -OH	146	0.24	15.2	0.84
4	1,4-NH-	220.8	0.97	—	—
5	1-NHCH ₃	170.4	0.96	—	—
6	1-NHC ₂ H ₄ OH	140	0.24	5.8	—
7	1,4-NH ₂	273.7	0.23	6.2	—
8	1,4-NHCH ₃	221	0.93	—	—
9	1,4-NHCOCH ₃	286.5	0.57	4.4	—
10	1-OH	200.6	0.98	—	—
11	1-OCH ₃	171.9	0.93	—	—
12	1,4-OCH ₃	170.1	0.43	5.8	—
13	1,4-Cl	188.7	0.96	—	—
14	2-NH ₂	308.5	0.29	6.3	—

4) A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, *Biochem. J.*, **35**, 1358 (1941); R. Consden, A. H. Gordon, A. J. P. Martin, *ibid.*, **38**, 224 (1944).

5) たとえば, D. Hadzi, N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 911 (1954); H. Hoyer, *Z. Elektrochem.*, **60**, 381 (1956).

6) この場合、EA 1 に対し染料が 2 以上の結合比をとる錯体の生成は考えたいが、念のため、式 (3) のプロットを行なって m' が 1 の非常に近くにあるいはそれ以上であることを確かめた。

7) 日本化学会編, “化学便覧 (基礎編 I)”, 丸善 (1966) p. 181.

8) この場合、 c_A の水準を等間隔にとっておくと、直交多項式の係数表が利用できる。

Fig. 1 $(R_f - R_{f0}) / ((1 - R_f) \cdot R_{f0})$ vs. c_A

Numbers in the figure show those of dye in Table 1.

0.5~0.8 cm あったので、測定誤差をさけるため、EB を添加した場合にも展開距離が 14 cm 以下のスポット (溶剤の展開距離、15 cm) だけを用いて、EB の添加による R_f 値の変化を調べた。

$(R_f - R_{f0}) / ((1 - R_f) \cdot R_{f0})$ と c_A とをプロットすると、1-(*p*-オキシフェニルアミノ)アントラキノン、染料 [3]、以外は図 1 に例示したように良好な直線関係が得られたので、これらの染料については、1:1 型以外の錯体は生成していないものと考えられる。そこで、この直線の勾配から ΣK_1 を求め、表 1 に示した。また染料 [3] については、図上微分を行なって $d/dc_A \{ (R_f - R_{f0}) / ((1 - R_f) \cdot R_{f0}) \}$ を求め、これを c_A に対してプロットすると、図 2 に示したように良好な直線関係が得られた。したがって、この染料については 1:3 型以上の錯体は生成していないものとみなされるから、この直線の切片および勾配からそれぞれ ΣK_1 および ΣK_2 を求めた。

このようにして得られた $\log (\Sigma K_1)$ と、可視部における四塩化炭素またはクロロホルム中の極大吸収波長⁹⁾ とのプロットを図 3 に示したが、 $\log (\Sigma K_1)$ と極大吸収波長との間には、分子内水

Fig. 2 $d/dc_A \{ (R_f - R_{f0}) / ((1 - R_f) \cdot R_{f0}) \}$ vs. c_A for dye [3]

9) 染料別の使用溶媒は表 2 に示されている。また、染料 [6] の使用溶媒は四塩化炭素である。

Fig. 3 $\log (\Sigma K_1)$ vs. absorption maxima of anthraquinone dyes

○: Dyes which can form intramolecular hydrogen bonding (dye group I)

●: Dyes which do not form intramolecular hydrogen bonding (dye group II)

Plots in (R) are literature values¹⁾ measured by polarography.

Numbers in the figure show those of dye in Table 1 and alphabet anthraquinone dyes having following substituents.

a: 1, 4, 5, 8-NH₂, b: 1, 4-NH₂, c: 1, 4-NH₂, 2-OCH₃, d: 1-NHCH₃, e: 1-NHCH₃, 4-NH-φ, f: 1, 4-NHCH₃, g: 1-NH₂, 4-OH

素結合を形成しうる染料群 (I) とそうでない染料群 (II) とについて、染料 [3] 以外、それぞれ直線関係が認められた。なお、図 3 では複数の吸収極大を有する染料については、その間を線で結んであらわした。また、参考のため 40% ジオキサン (60% は Britton-Robinson 緩衝液) 中における I 群に属する染料と酢酸メチルとの錯体生成のポーログラフ法による平衡定数 (文献値)¹⁾ と極大吸収波長との関係も同時に示したが、I 群の染料の直線に近接して平行する直線関係が得られた。

ところで、置換アントラキノン類の可視部における吸収帯は、置換基からアントラキノン核への分子内電荷移動吸収帯とされており¹⁰⁾、1, 4-置換体で吸収帯が分離する理由については、必ずしも明確でないけれども¹¹⁾、極大吸収波長は、置換基からアントラキノン核への電荷移動の程度に依存するものと考えられる。事実、置換基の電子供与性が増すほど、深色移動することが認められている¹⁰⁾。

したがって、図 3 で直線にのる染料については、 ΣK_1 は置換基からアントラキノン核への電荷移動の程度が増すほど大きくなるものとみなされる。一方、 $\log (\Sigma K_1)$ と極大吸収波長との関係は、40% ジオキサン水溶液中におけるカルボニル基の半波電位を酢酸メチルの存在および不存在下で測定することによって求められた、エステル基とキノン型カルボニル基との間の錯体生成の平衡

10) たとえば、R. H. Peters, H. H. Sumner, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2101; Z. Yoshida, F. Takabayashi, *Tetrahedron*, 24, 933 (1968).

11) たとえば、1, 4-ジアミノアントラキノンの長波長部の 2 吸収帯の二色性を調べた例がある¹²⁾。

12) H. Labhart, *Chimia*, 15, 20 (1961); "Advances in Molecular Spectroscopy", edited by A. Mangini, Macmillan Co., New York (1962) Vol. 1, p. 255.

定数の対数と極大吸収波長との関係¹⁾とたがい平行関係にある。かつ、これらの平衡定数は極大吸収波長とともに増加しているから、 ΣK_1 は、置換基からアントラキノン核への電荷移動が大きくなるほど相互作用力が強くなるような、エステル基とカルボニル基との相互作用に関するものであることが示唆される。したがって、図3で直線にのる染料については、 ΣK_1 は、主として、カルボニル基とエステル基との間の双極子間力による錯体生成に関するものと推察され、その結果、実際には ΣK_1 でなく、単に K_1 であらわされる性質のものと考えられる。なお、I群の染料とII群の染料とで別の直線関係が得られた理由についてはあとで考察する。また、I群の染料について、40% ジオキサン水溶液中で酢酸メチルと相互作用する場合¹⁾ [図3, (R)] より、四塩化炭素中でEBと相互作用する場合(本実験)の方が、同一極大吸収波長に対応する $\log K_1$ が大きくなった。これは、染料およびエステルに対する溶媒和は、40% ジオキサン水溶液中における方が強く、またエステルのカルボニル基の極性はEBの方が強いことなどによるものと思われるが、その理由は明らかでない。これに対し、染料[3]は水素結合能が大きいフェノール性水酸基を有するから、双極子間力による錯体の生成と、水素結合による錯体の生成の平衡定数がいずれも ΣK_1 に寄与しているた

Fig. 4 OH stretching absorption spectra of phenol in the absence or presence of ES in CCl_4 at 20°C

Concentration of phenol: 0.010 mol/l

Concentration of ES (mol/l) —

(1): 0, (2): 0.0398, (3): 0.080, (4): 0.241, (5): 0.400

め、直線から大きくずれたものと考えられる。

そこでこれを証明するため、染料[3]の四塩化炭素溶液にEBを加えた場合のOH伸縮振動スペクトルの変化を調べようとしたが、染料の溶解度が低く不可能であった。この染料のNの電子密度はカルボニル基との共役のため低下しているものと考えられる。そこで染料[3]のかわりにフェノールを用い、四塩化炭素中におけるEBとの水素結合錯体の生成を検討した。図4にEBの存在および不存在におけるフェノールのOH伸縮振動スペクトルを示した。これから水素結合錯体生成の平衡定数を求めると $7.2(20^\circ\text{C})$ であった。そこで $\log \{(\Sigma K_1) - 7.2\}$ を計算し図3のプロットを行なってみると、I群の直線の近くになることがわかった。このことは、染料とフェノールとの違いはあるけれども、 ΣK_1 が、水素結合と双極子間引力による錯体生成の平衡定数の和にほぼ相当することを示す一つの根拠になるものと考えられる。

また染料[3]の ΣK_2 に対しては、1:2型の双極子間錯体、1:1型の双極子間錯体と水素結合錯体の組み合わせなどが考えられるが、その内容は明らかでない。しかしいずれにせよ、 ΣK_2

Fig. 5 Visible spectra of 1,4-dimethoxyanthraquinone in the absence or presence of EB in CCl_4 at 20°C

Concentration of dye: $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

Concentration of EB (ml/ml) —

(1): 0, (2): 25/100, (3): 50/100, (4): 75/100

Table 2 Absorption maxima of anthraquinone dyes in the absence or presence of ethyl benzoate (EB) in CCl_4 or CHCl_3

Dyes ^{a)}	Dye concentration (mol/l) $\times 10^4$	Solvents	Maxima in nm on various EB concentration				Isosbestic point
			0	25 ml/100 ml	50 ml/100 ml	75 ml/100 ml	
2	1.00	CHCl_3	525	—	525	—	Not observed
3	1.00	CHCl_3	515	—	516	—	Not observed
7	1.00	CCl_4	545 584	550 588	553 591	553 592	Not observed
9	1.00	CCl_4	497	495	494	494	Not observed
12	1.00	CCl_4	407	411	415	418	Observed
14	1.00	CHCl_3	420	427	430	432	Observed

a) Dye numbers correspond to those listed in Table 1.

は非常に小であった。

つぎに、I 群の染料と II 群の染料とで別の直線が得られた理由を考察する。いま問題としている分子内電荷移動吸収帯においては、基底状態より励起状態の方が極性が大きく⁸⁾¹³⁾、このため分子内水素結合は基底状態より励起状態の方をより安定化する結果、染色効果を示す。したがって、置換基からアントラキノ核への電荷移動の程度が同じでも、分子内水素結合の有無によって、極大吸収波長が異なることになるが、このことが別の直線関係が得られたもっとも大きい理由と考えられる。

3.3 EB の添加による可視吸収スペクトルの変化

染料の四塩化炭素溶液またはクロロホルム溶液¹⁴⁾に EB を加えた場合の極大吸収波長の変化を表 2 に示した。また、等吸収点

13) G. C. Pimentel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 3323 (1957).

14) 四塩化炭素に対する溶解度が小さく、測定困難な染料にはクロロホルムを用いた。

I 群の染料は一般に極大吸収波長の移動が少ないが、II 群の染料は深色移動し、かつ明瞭な等吸収点が観察された。EB と染料のカルボニル基とが双極子間引力によって相互作用するものとする、極性の大きい励起状態をより安定化するため、深色移動するものと考えられる。また I 群の染料の場合、波長移動が少ないのは、分子内水素結合による安定化の寄与が大きく、EB の影響が現われなかったためか、あるいはとくに 1-置換体の場合、分子内電荷移動スペクトルに関与しない方のカルボニル基が、主としてエステルとの相互作用にあずかっているためであるかは明らかでないが、これらの点については、今後の詳細な検討が必要である。

1,4-ジメトキシアントラキノンのスペクトルを図 5 に示した。等吸収点は化学量論的な錯体の生成を意味するが、この染料の場合、これは染料のカルボニル基とエステル基との双極子間引力による錯体生成を裏づけるものであろう。

The Interactions between Anthraquinone Dyes and Ethyl Benzoate in Carbon Tetrachloride

Kazuo KITAMURA*, Yasu FURUKAWA* and Zen-ichi YOSHIDA**

* *Fiber and Textile Research Institute, Teijin Ltd. ;
Ibaraki-shi 567 Japan*

** *Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
Kyoto University ; Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan*

The complex formation between anthraquinone dyes and ethyl benzoate (EB) in carbon tetrachloride was investigated by paper chromatography. The equilibrium constants of the complex formation were calculated from the following relation,

$$\log \frac{R_f - R_{f0}}{(1 - R_f) \cdot R_{f0}} = \sum K_1 \cdot c_A + \sum K_2 \cdot c_A^2 + \sum K_3 \cdot c_A^3 + \dots$$

where R_f and R_{f0} are the R_f values of dyes in the eluent of CCl_4 in the presence of EB and in its absence, respectively. And $\sum K_1$, $\sum K_2$, $\dots$ are the sums of equilibrium constants in each complex formation of 1:1, 1:2, $\dots$ (dye:EB), respectively. c_A is the initial concentration of EB in the eluent.

Only a 1:1 complex was observed for the most dyes, and the dipole-dipole interaction between $>\text{CO}$ of dye and $-\text{COO}-$ of EB was suggested by spectral investigation. A 1:1 and a 1:2 complex were observed for the dye having phenolic OH, and this dye had much larger $\sum K_1$ than the other dyes, due to the hydrogen bonding between the dye and EB.