

1-アミノ-4-アルキルアミノアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウムの水中における会合状態の分光光度法による測定

山口 雄 三

Measurement of Aggregation of Sodium 1-amino-4-alkylamino-anthraquinone-2-sulfonates in Water with Spectrophotometry

Yuzo Yamaguchi

1. はじめに

染料溶液中における染料分子の分散状態は、実際の染色に影響するため、数多く研究されている^{1,2)}。これまで染料溶液の測定には、浸透圧、NMR、X線小角散乱などの方法が用いられ、それぞれの特徴を生かして染料の分散状態に関する情報が得られている³⁾。しかし、これらは単独で用いられることが多く、同一試料および同一条件について複数の異なる測定方法で行えば、得られた結果の妥当性や違う視点からの情報が得られるメリットがある。

先に我々は、一連のアルキル基を有する1-アミノ-4-アルキルアミノアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウム（以下、B1系染料と略す）の水溶液中における分散状態について、蒸気圧浸透法により活量および会合数から検討した⁴⁾。さらにこれらの測定と同一の条件、染料を用いて平衡染色実験を行い、染料吸着に対する溶液中での染料会合および化学ポテンシャルからの考察を行った⁵⁾。一方、これら一連のアルキル基を有するB1系染料については、先にSivaraja Iyerらがポーラログラフィーによる測定から水中における会合状態について報告している。いずれの染料においても二量体生成限界濃度があることを指摘しているが、このことはわれわれが蒸気圧浸透法で得た結果とは異なっている。

現在、水中における染料分子の会合状態を探る手段として、分光光度法が最も多く用いられている。この測定方法によって得られた結果と他の方法による結果と比較、検討することは、染料溶液の分散状態を探る上で重要であると考えられる。ここではB1系染料水溶液の分散状態をさらに明らかにするために、分光光度法による測定を行い、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験試料および方法

2.1 試料

本実験に使用した染料は図1に示すような一連のアルキル基を有するB1系染料、すなわち1-アミノ-4-メチルアミノアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウム（以下、B1と略す）、1-アミノ-4-プロピルアミノアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウム（以下、B3と略す）、1-アミノ-4-ペンチルアミノアントラキノ-2-スルホン酸ナトリウム（以下、B5と略す）の3種類の染料を用いた。

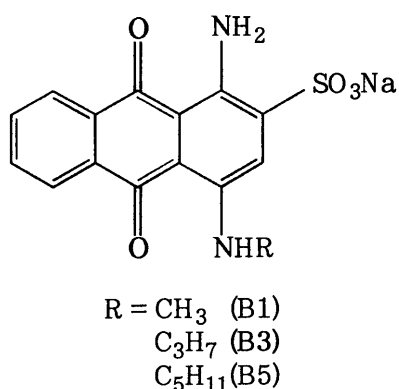


Fig.1 Dyes used

2. 2 吸収スペクトル測定

精製した各染料を用いて濃度範囲 $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の水溶液を調製した。調製した染料水溶液の可視吸収スペクトル測定は、島津分光光度計 UV-2100S に恒温セルホルダーを装着し、温度 50°C に保って行った。なお、吸収スペクトル測定には、染料濃度によって 1mm, 10mm の 2 種類の石英セルを用い、10mm セルを基準に補正を行った。

3. 結果および考察

図 2, 3, 4 には B1, 3, 5 の各染料水溶液の濃度変化による可視吸収スペクトル変化 (染料濃度 C_0 と分子吸光係数 ϵ との関係) を示す。

分子吸光係数 ϵ は次式により求めた。

$$\epsilon = (A/C_0) / l \quad (1)$$

ここで吸光度 A は無次元であり、 l は光路長 (m) である。染料濃度 C_0 の単位として $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ を用いると、 ϵ の単位は $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。

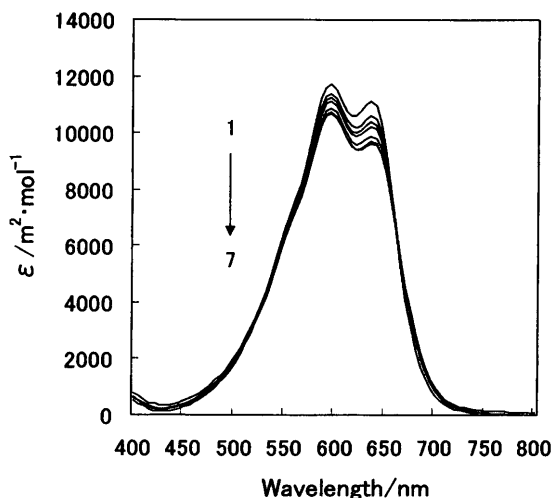


Fig.2 Absorption spectra of B1 aqueous solution at 50°C
 $1: 2 \times 10^{-4}, 2: 3 \times 10^{-4}, 3: 4 \times 10^{-4}, 4: 5 \times 10^{-4}, 5: 6 \times 10^{-4},$
 $6: 8 \times 10^{-4}, 7: 9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

これらの染料は、1-アミノ-4-プロモアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムに、対応するアルキルアミン (メチルアミン, n-プロピルアミン, n-ペンチルアミン), 炭酸ナトリウムおよび硫酸銅を加え、水中で 8 時間加熱還流して合成した⁷⁾。合成した粗生成物を活性アルミナカラムクロマトグラフィーで不純物を分離し、エタノールで再結晶したものを用いた。

図からいずれの染料水溶液も波長 595nm と 635nm 付近の 2 点に吸収のピークがある。また、染料濃度が高くなるにしたがい、 ϵ は減少し、極大吸収波長はやや長波長側に移動している。各染料分子中のアルキル基が吸収スペクトルに与える影響は、あまり明確ではないが、メチル基を有する B1 染料よりも、より大きい疎水基を有する B3, B5 染料の濃度変化に対する ϵ の変化量が大きくなる傾向がみられた。すなわち、アルキル鎖長が大きいほど、また染料濃度が高くなるにしたがい、極大吸収波長における ϵ の減少は大きくなった。さらに 3 種の染料水溶液とも 660nm 付近で等吸収点がみられた。

得られた吸収スペクトルにおいて、最も濃度依

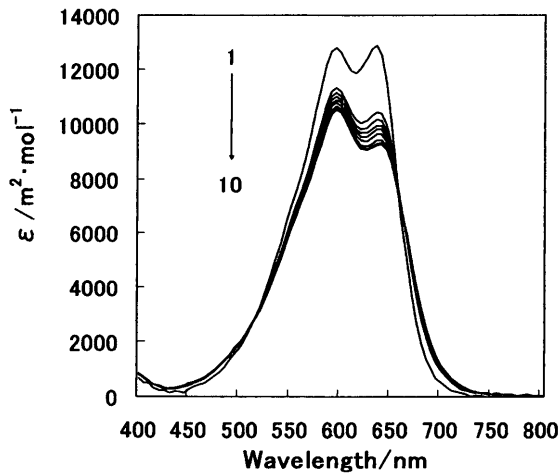


Fig. 3 Absorption spectra of B3 aqueous solution at 50°C
 $1:1 \times 10^{-4}, 2:2 \times 10^{-4}, 3:3 \times 10^{-4}, 4:4 \times 10^{-4}, 5:5 \times 10^{-4},$
 $6:6 \times 10^{-4}, 7:7 \times 10^{-4}, 8:8 \times 10^{-4}, 9:9 \times 10^{-4}, 10:1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

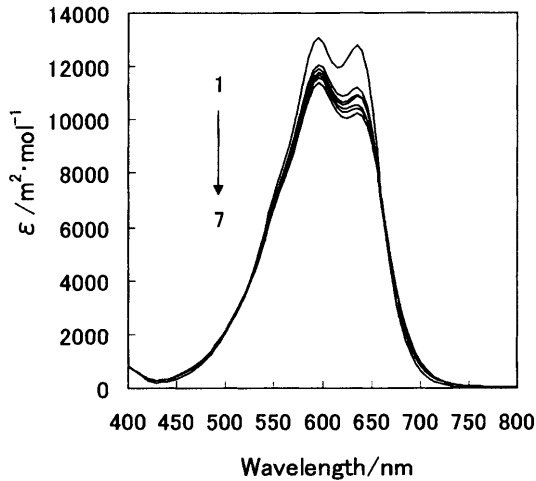


Fig. 4 Absorption spectra of B5 aqueous solution at 50°C
 $1:1 \times 10^{-4}, 2:3 \times 10^{-4}, 3:4 \times 10^{-4}, 4:5 \times 10^{-4}, 5:6 \times 10^{-4},$
 $6:7 \times 10^{-4}, 7:8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

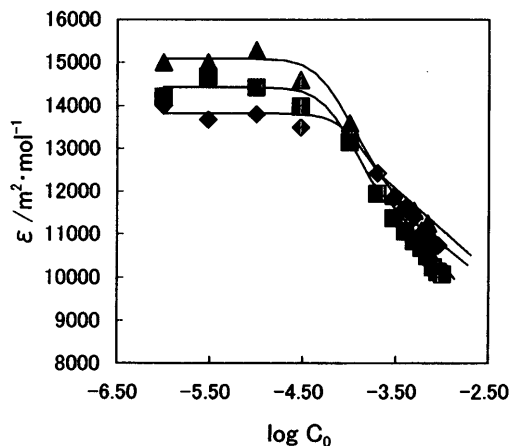


Fig. 5 Dependence of on dye concentration for B1, B3, and B5 at 50°C (635nm)
 ◆: B1, ■: B3, ▲: B5

存性の大きい波長における分子吸光係数から、染料の会合数および会合定数を求めた。

図5には、各染料において染料濃度による ϵ の変化が最も大きい波長635nmにおける ϵ の濃度依存性を示した。いずれの染料も濃度 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 付近から ϵ の減少傾向が見られた。

このような染料の濃度による吸収スペクトル変化は、染料分子の水溶液中での会合に起因するものと考えられる。そこでこれらの ϵ の変化から会合数 n と会合定数 K を次のように求めた。^{8,9)}

染料の吸収スペクトル測定の結果から、染料水溶液中で n 個の染料分子 D が会合して会合体 D_n を形成し、次に示す式2の平衡のみが存在すると仮定する。



式2より、 K は次のように示される。

$$K = C_n / C_1^n \quad (3)$$

ここで C_1 および C_n はそれぞれ染料単量体および n 量体の濃度を示す。

ある波長において測定された見かけの分子吸光係数を ϵ 、染料単量体および染料 n 量体の分子吸光係数をそれぞれ ϵ_D および ϵ_{Dn} とすると式4が成立する。

$$\epsilon = \epsilon_D C_1 / C_0 + \epsilon_{Dn} n C_n / C_0 \quad (4)$$

ここで C_0 は全染料濃度で $C_0 = [D] + n [D_n]$ である。式4より、 C_1 と C_n は C_0 を用いて次のように表せる。

$$C_1 = (\Delta \epsilon_{Dn} - \Delta \epsilon) C_0 / \Delta \epsilon_{Dn} \quad (5)$$

$$C_n = (\Delta \epsilon / \Delta \epsilon_{Dn}) \cdot (C_0 / n) \quad (6)$$

ここで $\Delta \epsilon = |\epsilon - \epsilon_D|$ 、 $\Delta \epsilon_{Dn} = |\epsilon_{Dn} - \epsilon_D|$ である。式5、6を式3に代入すると式7が得られる。

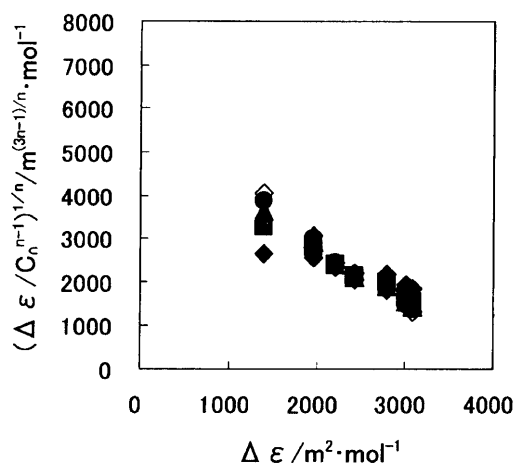


Fig. 6 Plots of $(\Delta \varepsilon / C_0^{n-1})^{1/n}$ against $\Delta \varepsilon$ in B1 aqueous solution at 635nm and 50°C

◆: $n=2$, ■: $n=3$, ▲: $n=4$, ●: $n=5$, ◇: $n=6$

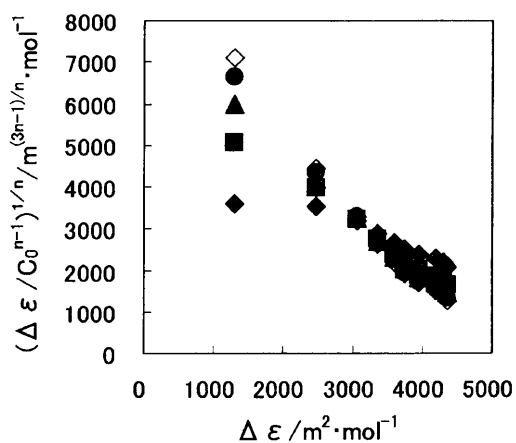


Fig. 7 Plots of $(\Delta \varepsilon / C_0^{n-1})^{1/n}$ against $\Delta \varepsilon$ in B3 aqueous solution at 635nm and 50°C

◆: $n=2$, ■: $n=3$, ▲: $n=4$, ●: $n=5$, ◇: $n=6$

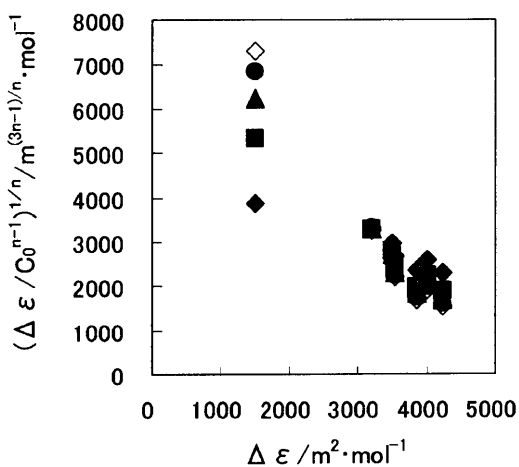


Fig. 8 Plots of $(\Delta \varepsilon / C_0^{n-1})^{1/n}$ against $\Delta \varepsilon$ in B5 aqueous solution at 635nm and 50°C

◆: $n=2$, ■: $n=3$, ▲: $n=4$, ●: $n=5$, ◇: $n=6$

$$\begin{aligned} (\Delta \varepsilon / C_0^{n-1})^{1/n} = & - (nK / \Delta \varepsilon_{Dn}^{n-1})^{1/n} \Delta \varepsilon \\ & + (nK \Delta \varepsilon_{Dn})^{1/n} \quad (7) \end{aligned}$$

式7は $\Delta \varepsilon$ に対する $(\Delta \varepsilon / C_0^{n-1})^{1/n}$ の関係が直線になることを示している。すなわち、式2の関係のみが存在していると仮定すると、この式に適切な会合数 n を与えて、 $\Delta \varepsilon$ と $(\Delta \varepsilon / C_0^{n-1})^{1/n}$ の値をプロットすれば、直線関係となるはずである。その傾きの絶対値と切片を $(n-1)$ 乗した値の積を n で割れば K が求められる。

図6,7,8には図5で示した結果をもとに、B1系染料の n を変化させたときの式7のプロットを各染料毎に示す。なお、 ε_D は図5の低濃度における ε から外挿して求めた。直線関係の判定は最小二乗法による直線回帰分析により行い、各会合数における相関係数 r が最も1に近い場合の会合数を妥当なものとして判断した。

表1にはB1系染料の各会合数 n に対する相関係数 r の関係を示す。いずれの染料も $n=4$ の場合の r 値が最も1に近い。しかし、会合数の違いに対して各染料の r 値は接近しており、B1, B3は $n=3-4$, B5は $n=4-5$ であると推定した。 $n=4$ の各染料の会合定数は、 $K_{B1} = 4.87 \times 10^{10} \text{ dm}^9 \cdot \text{mol}^{-3}$, $K_{B3} = 1.81 \times 10^{11} \text{ dm}^9 \cdot \text{mol}^{-3}$, $K_{B5} = 2.85 \times 10^{11} \text{ dm}^9 \cdot \text{mol}^{-3}$ となった。

図5には、得られた会合定数、単量体および4量体の分子吸光係数から見かけの分子吸光係数 ε を求め、濃度との関係を理論線として実線で示した。B1は実験点と理論線にズレがみられるが、B3およびB4において理論線は実験点をかなりよく再現している。

このように、染料分子中の疎水基が長くなるにしたがって、会合数が大きくなる傾向は、先に我々が蒸気圧浸透法を用いて一連のアルキル基を有するB1系染料の平均活量係数を求め、それから会合状態を推測した場合も同様であった⁴⁾。その際、温度50°C、測定濃度範囲 $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ において、B1およびB3は $n=3-4$ 、本研究では用いない n -ブチル基を有するB1系染料は $n=5$ と推定した。このようにこれらの染料の会合数は

Table1 Correlation coefficient r against aggregation number n

n	B 1	B 3	B 5
2	0.9640	0.9453	0.9465
3	0.9908	0.9954	0.9875
4	0.9909	0.9957	0.9893
5	0.9895	0.9931	0.9886
6	0.9883	0.9907	0.9877

本研究の結果とほぼ一致する。さらに本研究で用いたB5染料はより大きな疎水基を有し、染料イオン間の疎水的相互作用などから会合が促進され、より大きな会合体の存在が予想される。以上のことから、吸光光度法による結果は、蒸気圧浸透法によって得られたそれと比較して、妥当であると考えられる。

一方、Sivaraja Iyer らは、ポーラログラフィーによる測定で、一連のアルキル基を有するB1系染料（メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブ

チル基の4種）の中における会合状態を調べている。その結果、温度40℃、塩化ナトリウム濃度0.05mol·dm⁻³で、B1は濃度3.31×10⁻³mol·dm⁻³、B3は濃度1.90×10⁻³mol·dm⁻³において、二量体生成限界染料濃度のあることを示している⁶⁾。本研究においては、中性塩無添加であるが、これらの濃度範囲でB1およびB3はいずれも二量体よりも大きい会合体を形成する結果が得られ、Sivaraja Iyer らが指摘したような二量体生成限界染料濃度の存在は確認できなかった。

一般にB1系染料のようなアニオン染料の水溶液に、塩化ナトリウムのような中性塩を添加すると、イオン強度が増加して会合定数は大きくなり、染料イオンの会合は促進される¹⁰⁾。また、温度が低くなれば染料イオンの周りを取り囲んでいる水分子の構造性は高くなり、染料イオン同士の会合は起こりやすく、逆に温度が高くなると水の構造性は低くなり、染料イオン同士の会合は起こりにくくなる¹¹⁾。Sivaraja Iyer らの測定結果においても、測定温度30℃の方が40℃よりも二量体生成限界濃度は低く、より低い温度の方が会合しやすいことを示している。しかし、Sivaraja Iyer らは、無機電解質の存在、低い測定温度など、本研究に比べてより大きな会合体形成が予想される条件で行っているにもかかわらず、本研究の結果より低い会合数を示し、食い違いが見られる。

また、吸収スペクトル測定では各染料とも等吸収点はみられたが、各会合数に対する直線関係の相関係数は非常に接近しており、また理論線と少しズレを生じていることを考慮すると、B1系染料の会合体形成の平衡は1:n平衡だけでなく、多段平衡の存在も考えられる。

4. おわりに

一連のアルキル基を有するB1系染料の中における会合状態について分光光度法を用いて検討した。B1系染料分子は会合体を形成しており、1:n平衡のみであると仮定すると、B1およびB3はn=3-4、B5はn=4-5となり、より大きいアルキル基を有する染料ほどより大きい会合体として存在することが明らかとなった。この結果は、先に蒸気圧浸透法により求めた会合数ともほぼ一致した。しかし、同一染料を用い、ほぼ同じ染料濃度で行ったSivaraja Iyer らのポーラログラフによる測定結果とは異なり、二量体生成限界染料濃度は認められなかった。この点に関しては、測定条件の違いやそれともなう会合体形成過程の相違、測定方法の特性などの要因が考えられ、今後さらに検討が必要である。

参考文献

- 1) R.H.Peters, "Textile Chemistry" ,vol.3, Elsevier, Amsterdam, p.851-880 (1975)
- 2) E.Wyn-Jones, J.Gormally, "Aggregation Processes in Solution", Elsevier, Amsterdam, p.241-270 (1983)
- 3) 飛田満彦, 「新染色加工講座3 染色系の基礎化学」, 共立出版, p.172-187 (1973)
- 4) M. Mitsuishi, Y. Yamaguchi, Bull. Chem. Soc., Jpn., **54**, 654 (1981) .
- 5) 山口雄三, 三石 賢, 新潟青陵女子短期大学研究報告, **20**, p.23 (1990)
- 6) S. R. Sivaraja Iyer, G.S.Singh, J. Soc. Dyers Colour., **89**, 128 (1973)
- 7) 細田 豊, 「染料化学」, 技報堂, p.571 (1963)
- 8) K. Hamada, S. Take, T. Iijima, S. Amiya, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **82**, 3141 (1986) .
- 9) 須藤幸恵, 飯島俊郎, 織学誌, **48**, 481 (1992) .
- 10) 黒木宣彦, 「染色理論化学」, 槇書店, p.59, 60 (1976)
- 11) 木村光雄, 「染浴の基礎物理化学」, 繊維研究社, p.38 (1988)