

キチン・キトサン研究 *Chitin and Chitosan Research* Vol. 19, No. 1, pp. 48-55, 2013

コバルトフタロシアニン系反応染料の合成と
合成した染料を用いて染色したキチン／セルロース
複合繊維の酸化触媒作用

清水慶昭, 光安良太, 道明美保子, 山崎康宏

コバルトフタロシアニン系反応染料の合成と合成した染料を用いて染色したキチン／セルロース複合繊維の酸化触媒作用

清水慶昭*¹, 光安良太*², 道明美保子*³, 山崎康宏*⁴

*¹元・滋賀県立大学 彦根市八坂町2500番地

*²宮川化成工業株式会社 大阪市東淀川区小松1丁目16番25号

*³滋賀県立大学 彦根市八坂町2500番地

*⁴オリエント化学工業株式会社 大阪府寝屋川市護良東町8-1

Synthesis of a reactive dye based on Co-phthalocyanine and oxidative catalytic reaction of chitin/cellulose composite fiber dyed with a synthesized reactive dye

Yoshiaki SHIMIZU*¹, Ryouta MITSUYASU*², Doumyou MIHOKO*³, Yasuhiro YAMAZAKI*⁴

*¹The formerly belonged organization: Department of Materials Science, School of Engineering, The University of Shiga Prefecture

*²Miyagawa Kasei Kougyou Corporation

*³Department of Life Style Studies, School of Human Cultures, The University of Shiga Prefecture

*⁴Orient Chemical Industries

2012年10月6日 受理

A novel reactive dye based on Co-phthalocyanine was synthesized by the reaction of the acid chloride of Co(II)-tetracarboxyphthalocyanine with 2-[4-(amino phenyl)sulfonyl] ethanol hydrogen sulfate. Chitin/cellulose composite fiber (CR fiber) was dyed with the synthesized reactive dye. The oxidative catalytic reaction of the dyed fiber (Co-f) for 2-mercaptoethanol was examined by measuring the dissolved oxygen in the aqueous solution of 2-mercaptoethanol with and without the dyed fiber. The results obtained were compared with those for reactive dyed fiber (Cu-f) with Cu(II)-phthalocyanine derivative. The oxidation of 2-mercaptoethanol was exceedingly catalyzed by Co-f. The catalytic ability of Co-f was considerably higher than that of Cu-f.

Keywords: chitin/cellulose composite fiber, Co-phthalocyanine dye, reactive dyeing, oxidation

1. 緒 言

キチンおよびその脱アセチル化体であるキトサンは生分解性や生体適合性などの特性を有するため、さまざまな分野での応用が検討されている。その一つが繊維への応用である。セルロースビスコースとキチンビスコースを混合紡糸して製造されたキチン／セルロース複合繊維はアニオン性染料に非常に良く染まる¹⁾。一方、フタロシアニン染料は悪臭分子を酸化酵素的に分解することから、消臭剤として利用されている²⁾。従って、フタロシアニン染料によってキチン／セルロース複合繊維を染色すれば、容易に消臭繊維が得られる。フタロシアニンを母体とする染料には直接染料や反応染料がある。キチン／セルロース複合繊維を直接染料系フタロシアニン染料で染色すると、その結合はイオン結合が主体であるため³⁾、pHによって水溶液中でその大部分が容易に脱着してしまう。それに対し、反応染料系フタロシアニン染料を用いると、繊維に共有結合で染着するので、アルカリ性溶液中でも染料が脱着することがない⁴⁾。

前報⁴⁾では、キチン／セルロース複合繊維に対する銅フタロシアニン系反応染料の反応挙動を明らかにし、反応体のチオールに対する酸化挙動を調べた。本報では先ず、新規コバルトフタロシアニン系反応染料を合成し、キチン／セルロース複合繊維を染色した。次いで、得られた染色繊維を用いて酸化反応に対する触媒作用を調べ、銅フタロシアニン系反応染料を用いた場合との比較を行った。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

本研究で用いたキチン／セルロース複合繊維は前報⁴⁾で用いた試料と同じものである。すなわち、セルロースビスコースとキチンビスコースを65:35の割合で混合し、湿式紡糸したもので、以後これをCR35と称する。

新規コバルトフタロシアニン系反応染料を合成するために用いたテトラカルボン酸コバルト(II)フタロシアニンおよび中間体2-[4-(aminophenyl)sulfonyl]ethanol

hydrogen sulfateはいずれもオリエント化学工業(株)から提供されたものをそのまま使用した。

比較のため用いた銅フタロシアニン系反応染料は前報⁴⁾で用いたものと同じCI Reactive Blue 21 (RB21と略する)で、ダイスタージャパン(株)から提供されたものである。化学構造式をFig.1に示す。

その他の試薬は和光純薬工業(株)またはナカライテスク(株)製の試薬特級を用いた。

2.2 コバルトフタロシアニン系反応染料の合成

2.2.1 コバルトフタロシアニンテトラカルボン酸の酸塩化物の合成

コバルトフタロシアニンテトラカルボン酸 (CPC-4と称する) 1.0gをベンゼン10mlに溶解した。そこへピリジ

ンを数滴とSOCl₂を0.8ml (CPC-4の8倍モル) 加えた後、70 °Cで10時間、攪拌しながら反応させた。反応後、ろ過し、沈殿物をベンゼンで洗浄したあと乾燥させた。反応式をScheme 1に示す。生成したCPC-4の酸塩化物をCPC-4Clと称する。

2.2.2 コバルトフタロシアニンテトラカルボン酸の酸塩化物とスルファトエチルスルホン中間体の反応

合成したCPC-4Cl 0.5gをピリジン10mlに溶解させた。別にCPC-4Clの4倍モルの2-[4-(aminophenyl)sulfonyl] ethanol hydrogen sulfateを少量のピリジンに溶解させ、これを滴下した。60 °Cで24h攪拌しながら反応させた後、アセトン中に流し込み、ろ過した。沈殿物をベンゼンで洗浄し、さらにアセトンで洗浄したあと乾燥した。反応式をScheme 2に示す。

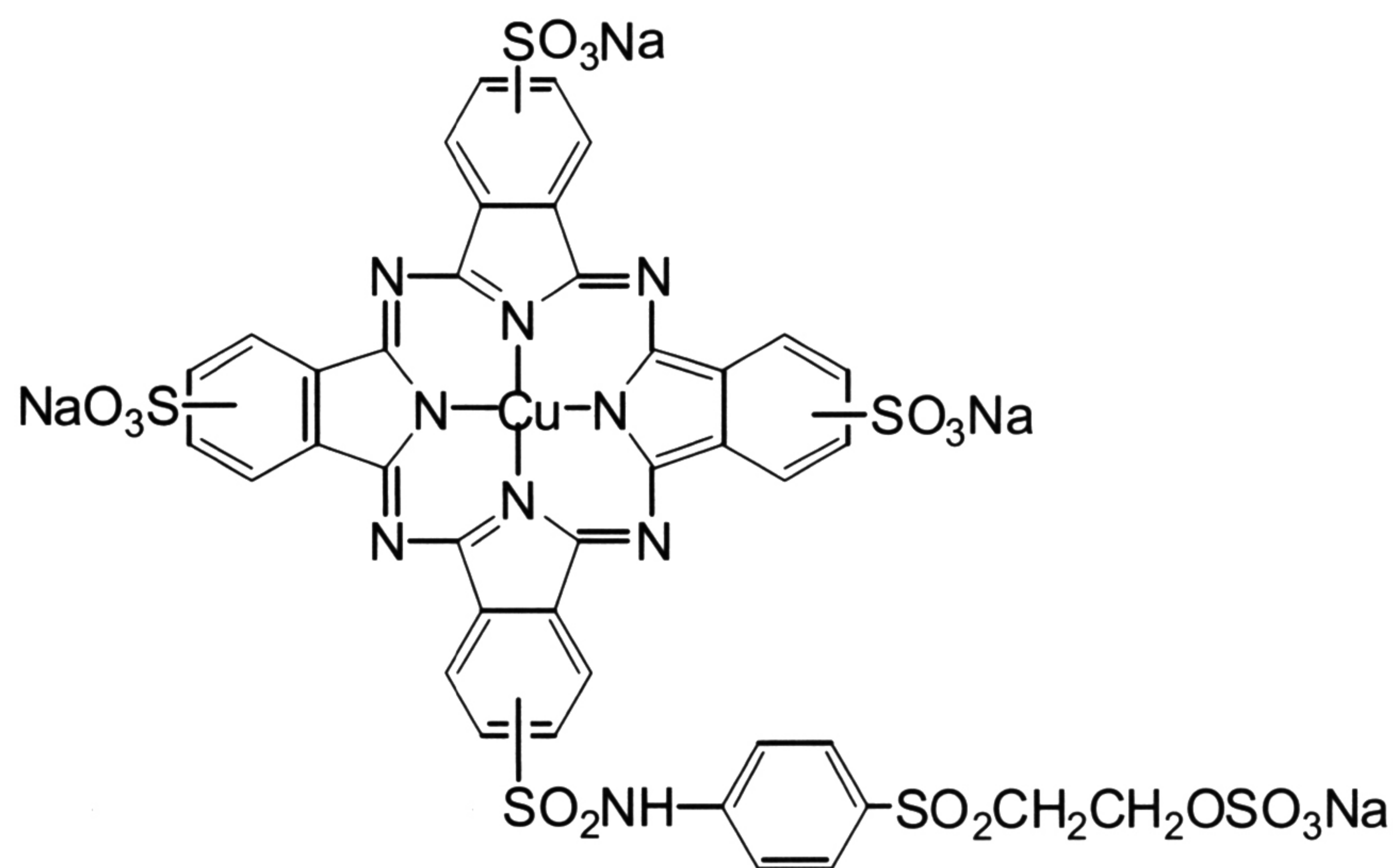
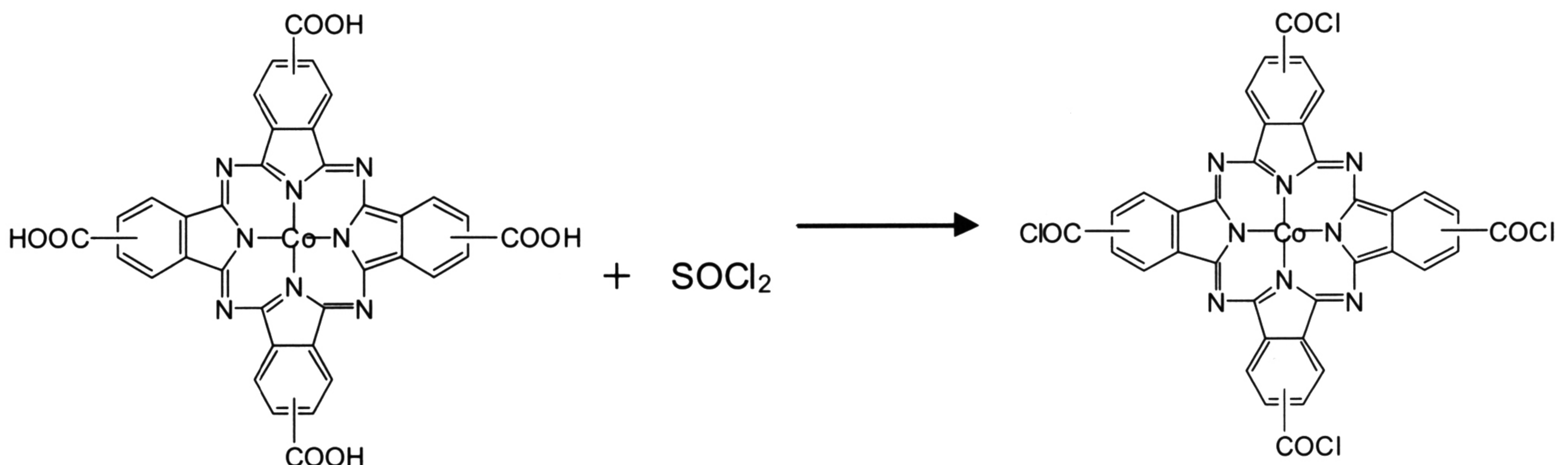
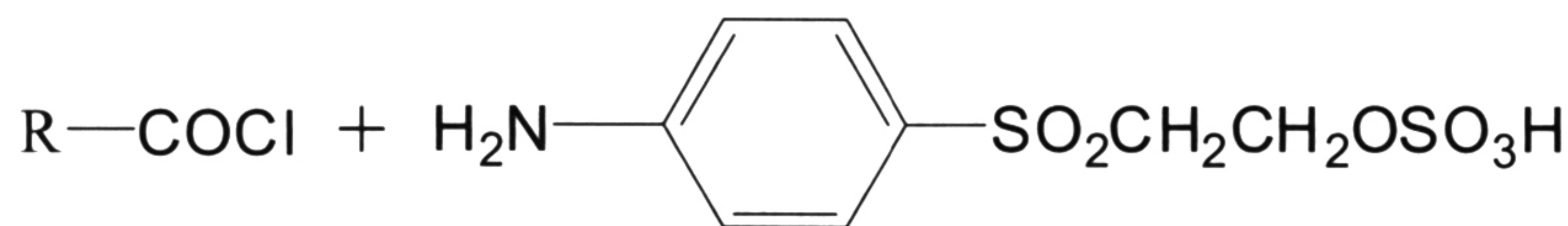


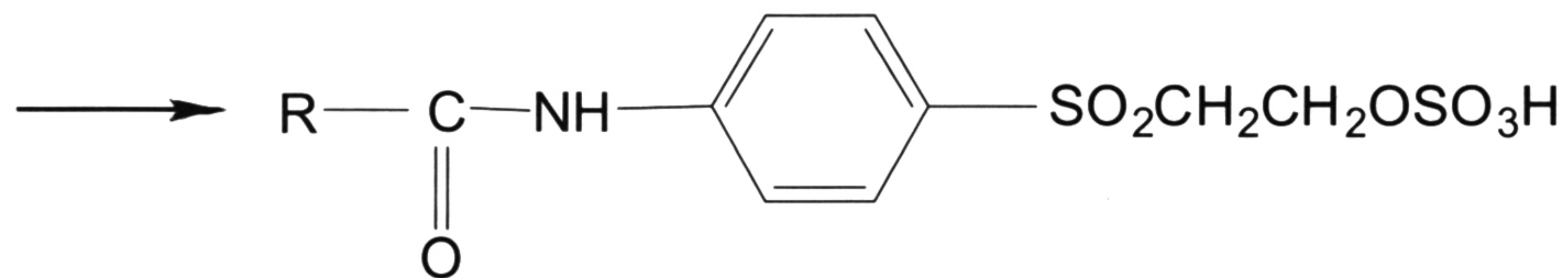
Fig.1 Chemical structure of a reactive Cu - phthalocyanine dye.



Scheme 1 Synthetic scheme of CPC-4Cl.



Where, R-COCl represents CPC-4Cl



Scheme 2 Synthetic scheme of a reactive Co-phthalocyanine dye.

2.3 コバルトフタロシアニン系反応染料を用いた染色

合成したコバルトフタロシアニン系反応染料を用いて、CR35を以下の条件で染色した。

染浴pH：7.0 [0.1 mol/L-(KH₂PO₄ + Na₂B₄O₇)]

染浴温度：70 °C

染色時間：24h

繊維の質量：0.1g

染色後、染色した試料を少量の1%Na₂CO₃水溶液に浸し、30 °Cで15分攪拌したのち試料を取り出した。この操作を未反応染料が出なくなるまで繰り返した。その後、試料を水洗・乾燥した。比較のため用いた銅フタロシアニン系反応染料RB21の場合も、上記と同じ条件で染色した。

2.4 コバルトフタロシアニン系直接染料を用いた検量線の作成

2.2で合成した新規コバルトフタロシアニン系反応染料の化学構造式は完全には明確でない。すなわち、CPC-4のカルボキシル基4個のうち、何個が酸塩化物になったか、さらに酸塩化物の何個がスルファトエチルスルホン中間体と反応したかが不明である。この新規コバルトフタロシアニン系反応染料と骨格が同じであるコバルトフタロシアニン系直接染料CPS-4は可視領域の最大吸収波長や分子吸光係数が近似していると考えられるので、まず、コバルトフタロシアニン系直接染料CPS-4（化学構造式をFig.2に示す）を用いて、CR35をいろいろな濃度で染色した。この染料の分子吸光係数は既知であるので、それを基に染着量を求めた。

染色した試料の反射率をスガ試験機(株)製多光源分光測色計MCS-IS-2DHを用いて測定し、以下に示したKubelka-Munk式⁵⁾で定義されるK/S値を求めた。このK/S値が大きいほど、染着量が多いことになる。

$$K/S = (1 - R_\lambda)^2 / 2R_\lambda - (1 - r_\lambda)^2 / 2r_\lambda$$

ここで、K：吸光係数 S：光散乱係数

R_λ：染色した繊維の反射率

r_λ：未染色繊維の反射率

得られた染着量とK/S値の関係を図示し、新規コバルトフタロシアニン系反応染料の固着量を求めるための検量線とした。

2.5 チオールの酸化実験

pH7.0の緩衝溶液 [0.1 mol/L-(KH₂PO₄ + Na₂B₄O₇)] 中に、2-メルカプトエタノールを加えた溶液（濃度：1.0×10⁻³ mol/L）100ml中に染色した繊維0.1gを加え、30 °Cにおける溶存酸素量を(株)堀場製作所製溶存酸素メーターOM-14を用いて、1時間測定し、酸素消費量からジスルフィド生成量を算出した。初期酸素濃度は1.5×10⁻⁴ mol/Lである。反応式をScheme 3に示す。

3. 結果と考察

3.1 コバルトフタロシアニン系反応染料の合成の確認

3.1.1 CPC-4Clの合成の確認

コバルトフタロシアニンテトラカルボン酸(CPC-4)の酸塩化物(CPC-4Cl)の合成を確認するため、日本分光(株)製フーリエ変換赤外分光光度計FT-IR430を用いてIR吸収スペクトルを測定した。

酸塩化物および原料CPC-4のIR吸収スペクトルをFig.3に示す。

カルボン酸に特有の吸収ピークである1700cm⁻¹における吸収が減少し、酸塩化物に特有の吸収ピークである1760cm⁻¹にピークが現われていることから、CPC-4の酸塩化物を確認できた。

3.1.2 コバルトフタロシアニン系反応染料の合成の確認

CPC-4Clとスルファトエチルスルホン中間体の反応を確認するため、反応生成物のIR吸収スペクトルを測定した。原料CPC-4ClのそれとともにFig.4に示す。

酸塩化物由来の1760cm⁻¹における吸収ピークが消失し、1015cm⁻¹のスルホン酸特有の吸収ピーク、1570cm⁻¹付近にアミド基特有の吸収ピークが現われていることから、CPC-4Clとスルファトエチルスルホン中間体との反応を確認した。

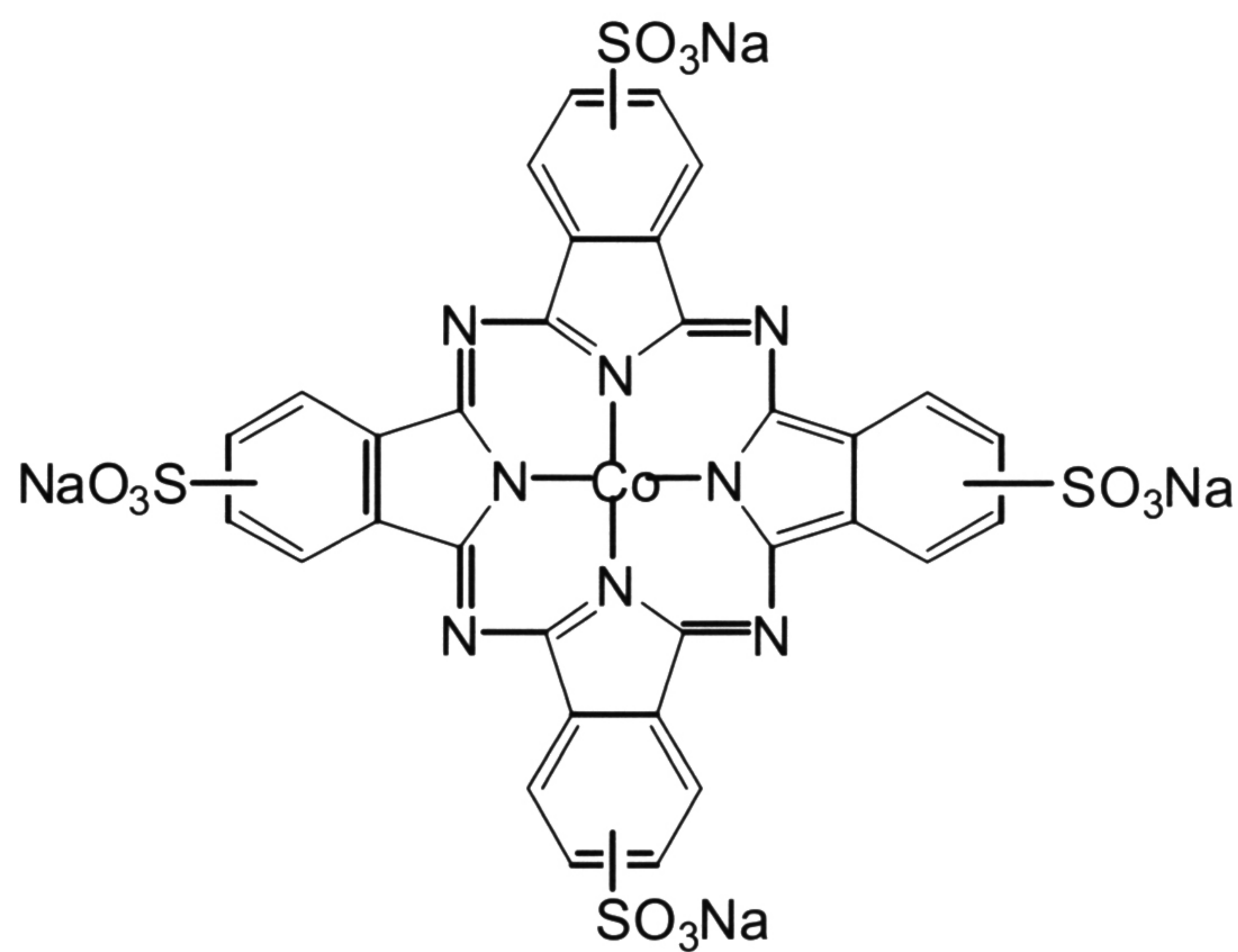


Fig.2 Chemical structure of CPS-4.



Scheme 3 Scheme of the oxidation of 2-mercaptoethanol.

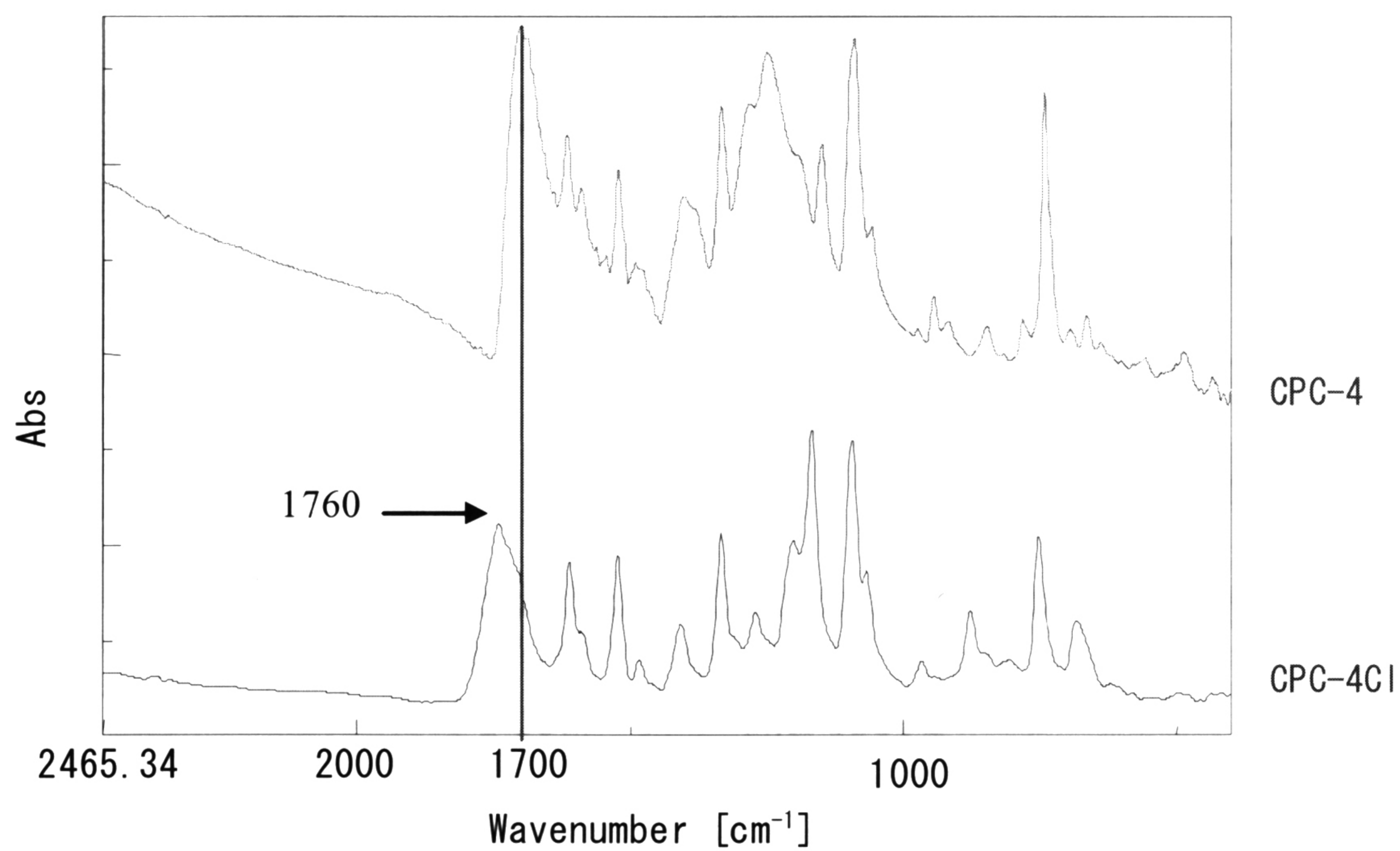


Fig.3 IR absorption spectra of CPC-4 and CPC-4Cl.

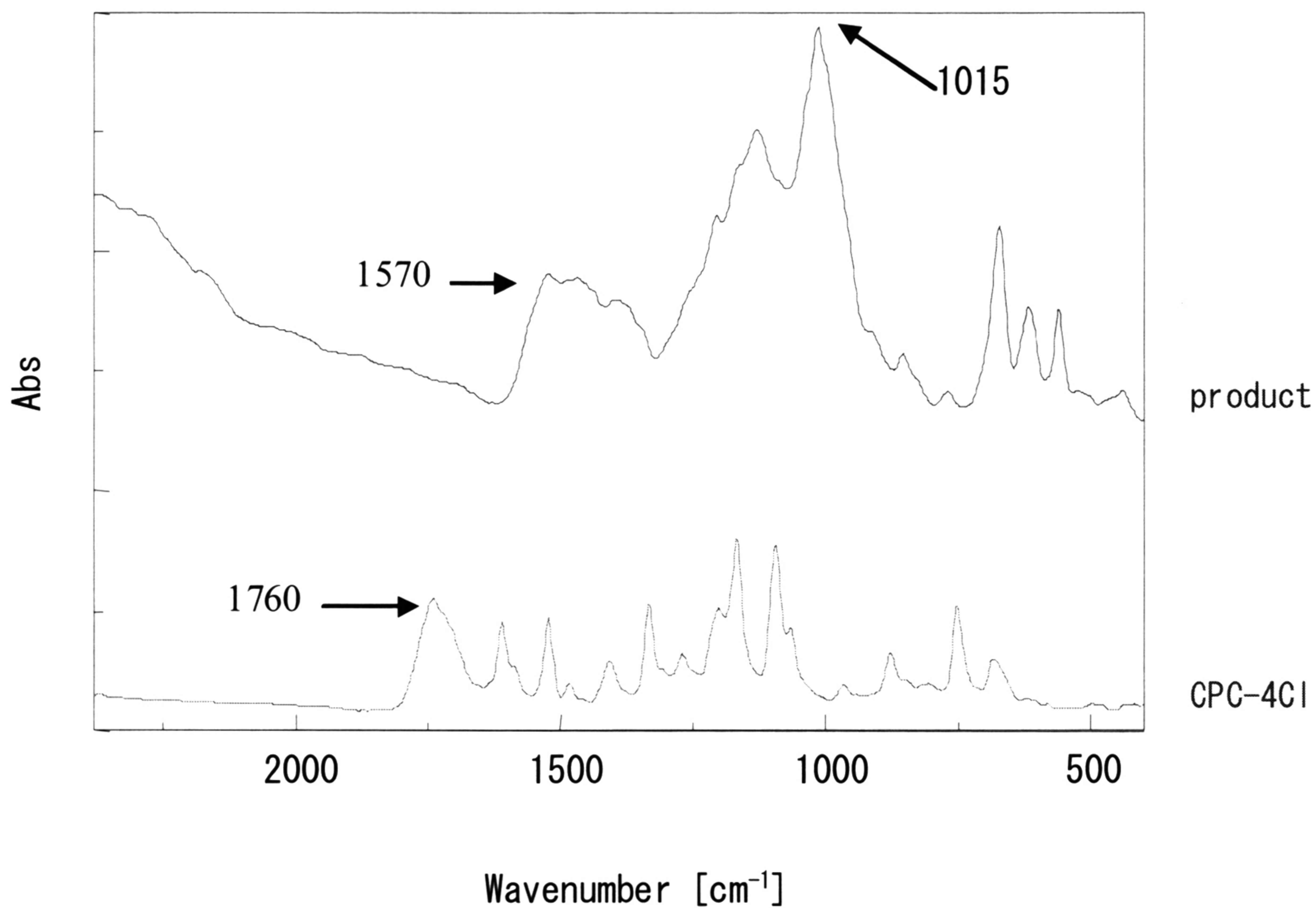


Fig.4 IR absorption spectra of the reaction product of CPC-4 with the sulfatoethylsulfon intermediate and a parent CPC-4Cl.

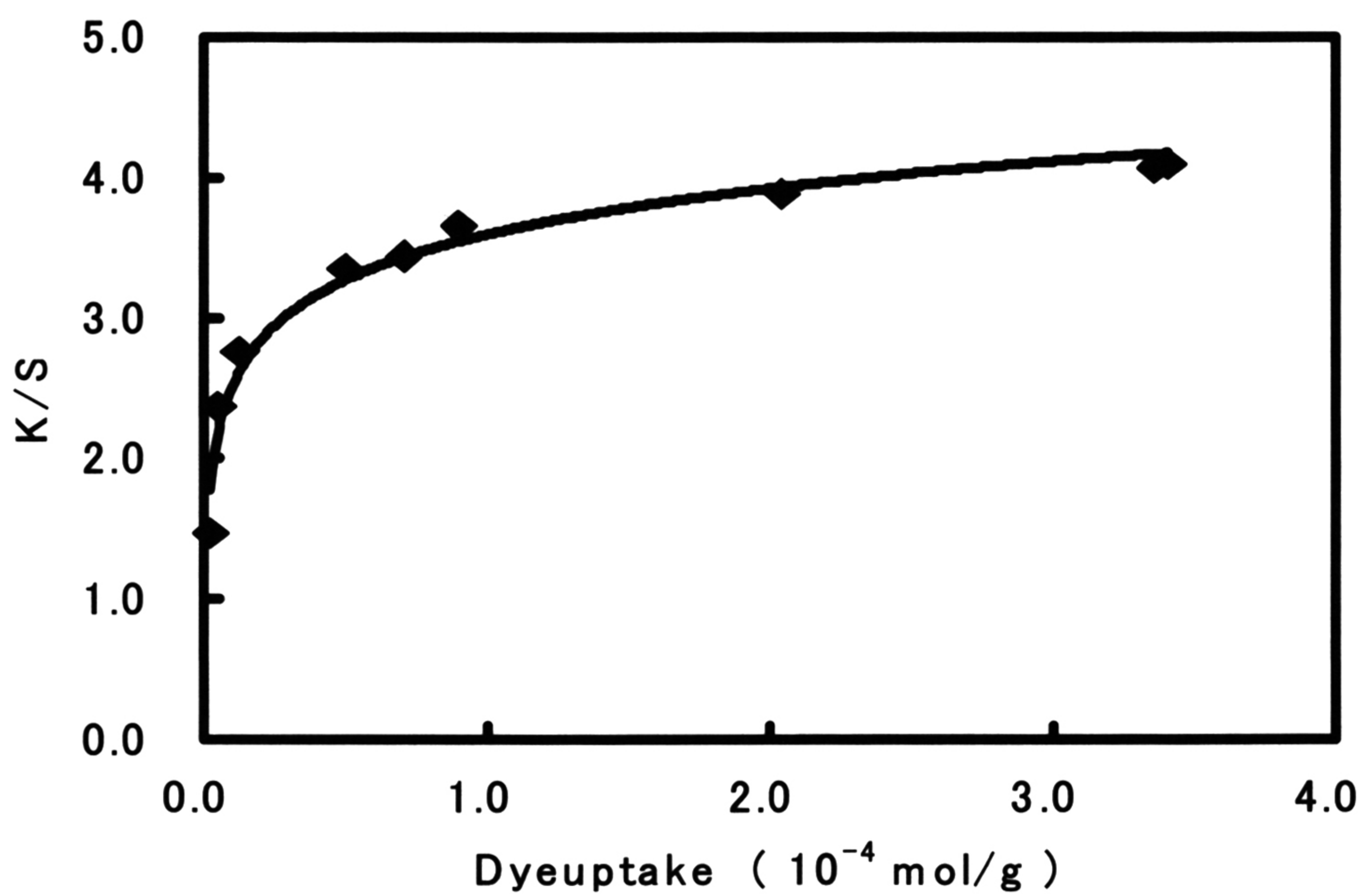


Fig.5 Relationship between K/S-value and a dye(CPS-4) uptake.

3.2 CPS-4を用いた検量線の作成と固着量の算出

CPS-4によって染色したCR35のK/S値と染着量の関係をFig.5に示す。

この曲線を検量線とし、コバルトフタロシアニン系反応染料を用いた染色における固着量を求めた。

Table 1に2-メルカプトエタノールの酸化に用いた繊維の金属フタロシアニン染料固着量を示す。銅フタロシアニン染料が固着した繊維をCu-ph, コバルトフタロシアニン染料が固着した繊維をCo-phと表した。

3.3 チオールの酸化

Cu-phまたはCo-phを加えた場合と無添加の場合の2-メルカプトエタノールの酸化速度を溶存酸素量を測定して調べた。Fig.6に銅フタロシアニン染料が固着した繊維を

用いた2-メルカプトエタノールの酸化実験の結果を示す。

Cu-ph 3を用いた場合、60 min後のジスルフィド生成量は 1.94×10^{-5} molであり、ジスルフィド生成量は染色した繊維を添加しなかった場合の約2.1倍となった。また、どの繊維についても、ジスルフィドの生成量は銅フタロシアニン染料が固着した繊維を添加した場合の方が、添加しなかった場合のそれを大きく上回っていることがわかった。固着量の違いがチオールの酸化速度に与える影響は小さいが、固着量が多い方がわずかに酸化速度は高くなった。

Fig.7にコバルトフタロシアニン染料が固着した繊維を用いた2-メルカプトエタノールの酸化実験の結果を示す。

Table 1 The amount of fixed metal-phthalocyanine dyes on CR35.

| Sample | Amount* | Sample | Amount* |
|---------|---------|---------|---------|
| Cu-ph 1 | 3.07 | Co-ph 1 | 2.94 |
| Cu-ph 2 | 8.61 | Co-ph 2 | 5.02 |
| Cu-ph 3 | 77.60 | Co-ph 3 | 26.80 |

* Amount : the amount of fixed dye (10^{-5} mol/g)

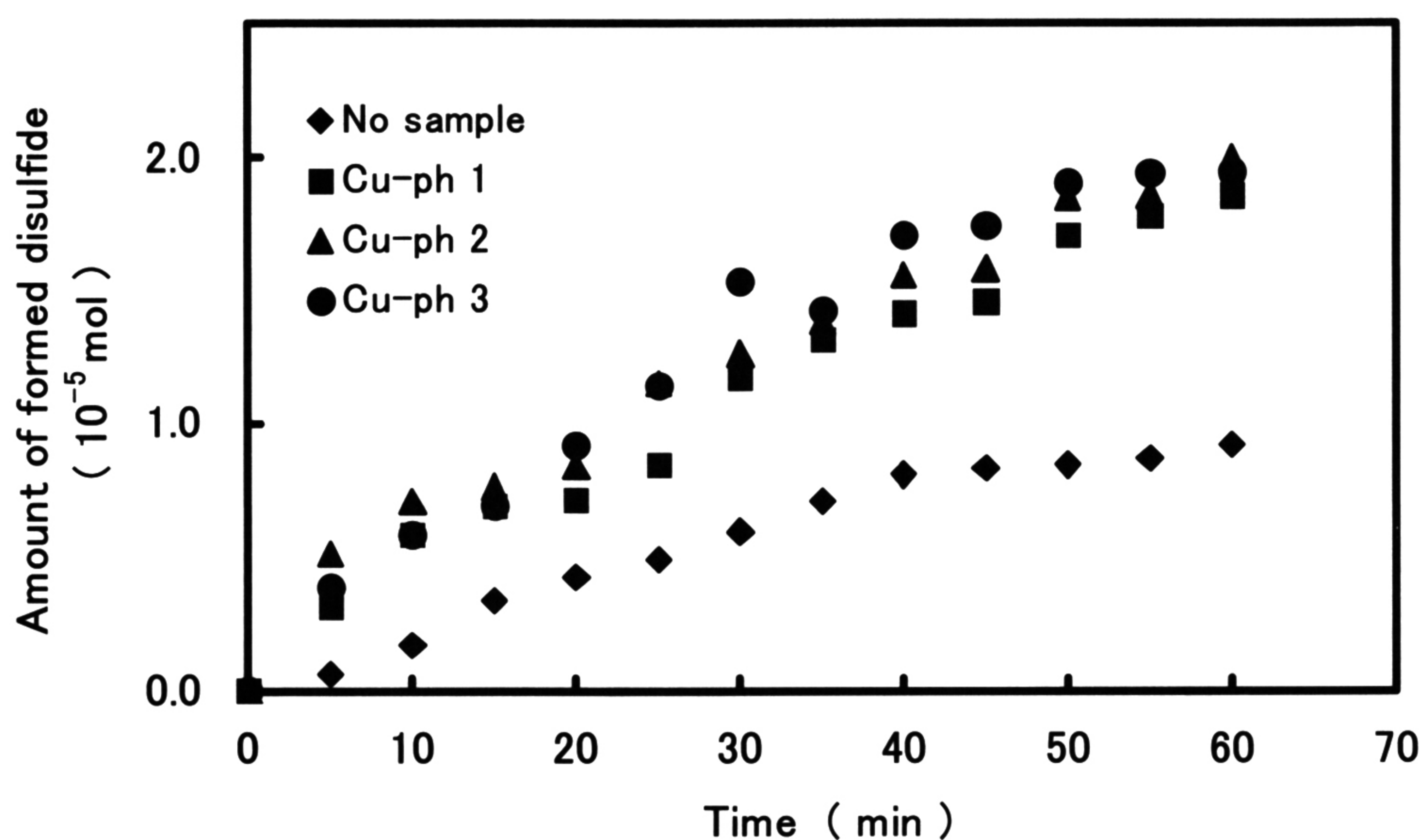


Fig.6 Oxidation velocity of 2-mercaptaethanol catalyzed by Cu-phthalocyanine dye fixed on CR35.

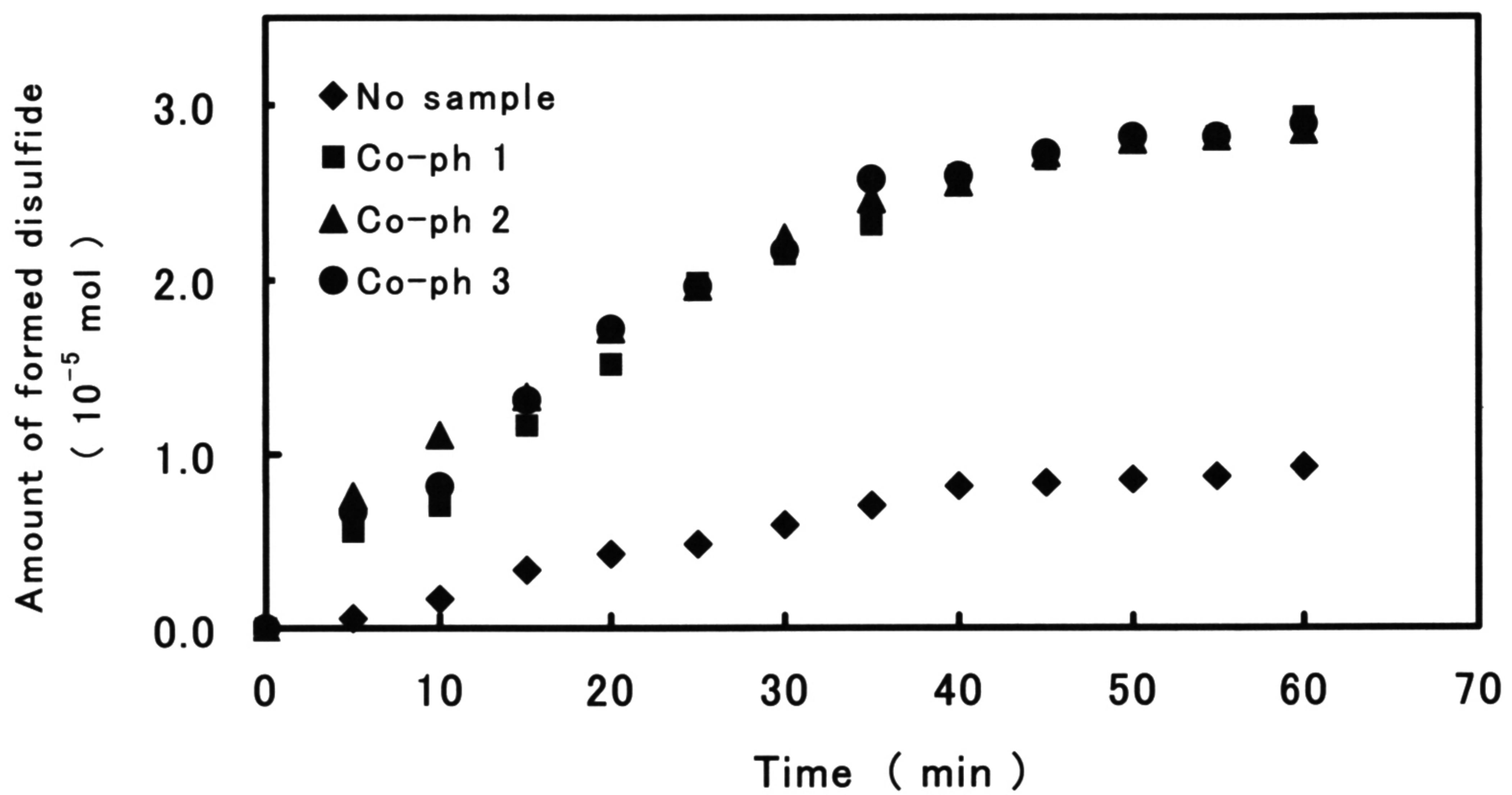


Fig.7 Oxidation velocity of 2-mercaptaethanol catalyzed by Co-phthalocyanine dye fixed on CR35.

Co-ph 3を用いた場合、60min後のジスルフィド生成量は $2.90 \times 10^{-5} \text{ mol}$ となり、染色した試料を添加しなかった場合の約3.2倍となる。コバルトフタロシアニン染料が固着した繊維を用いた場合、溶存酸素量が約50min後にはほぼ0となったので、酸素を補給しない限りジスルフィド生成量は増加しないと考えられる。

どの繊維についても染色した繊維を添加することで、繊維を添加しなかった場合に比べ著しい酸化速度の上昇が確認できた。しかしながら、コバルトフタロシアニン染料の場合も固着量の多少は酸化速度にほとんど影響を与えなかった。チオールの酸化反応に対する金属フタロシアニン染料の触媒能は、フタロシアニン染料の固着量にはそれほど影響を受けず、フタロシアニンの中心に配位している金属イオンの種類が大きな影響を及ぼすことがわかった。著者ら⁶⁾は以前に、金属フタロシアニンテ

トラカルボン酸をキトサンに結合させた金属フタロシアニン修飾キトサンを用いたチオールの酸化において、pH8.0以上では、次のような順に触媒効果が大きいことを報告している。



チオールの酸化が金属フタロシアニン染料の固着量の影響を受けないのは次のような理由と考えられる。溶存酸素の消費が速く、また、60minまでの反応であるため、反応には繊維表面近くに固着した染料のみが関与すると考えられ、チオールや酸素の反応部位までの拡散が律速段階になるためと推測される。

チオールの酸化に及ぼす金属イオンの触媒効果を比較するため、銅フタロシアニン染料とコバルトフタロシアニン染料が同程度に固着した繊維を用いたチオールの酸化実験の結果をFig.8に示す。

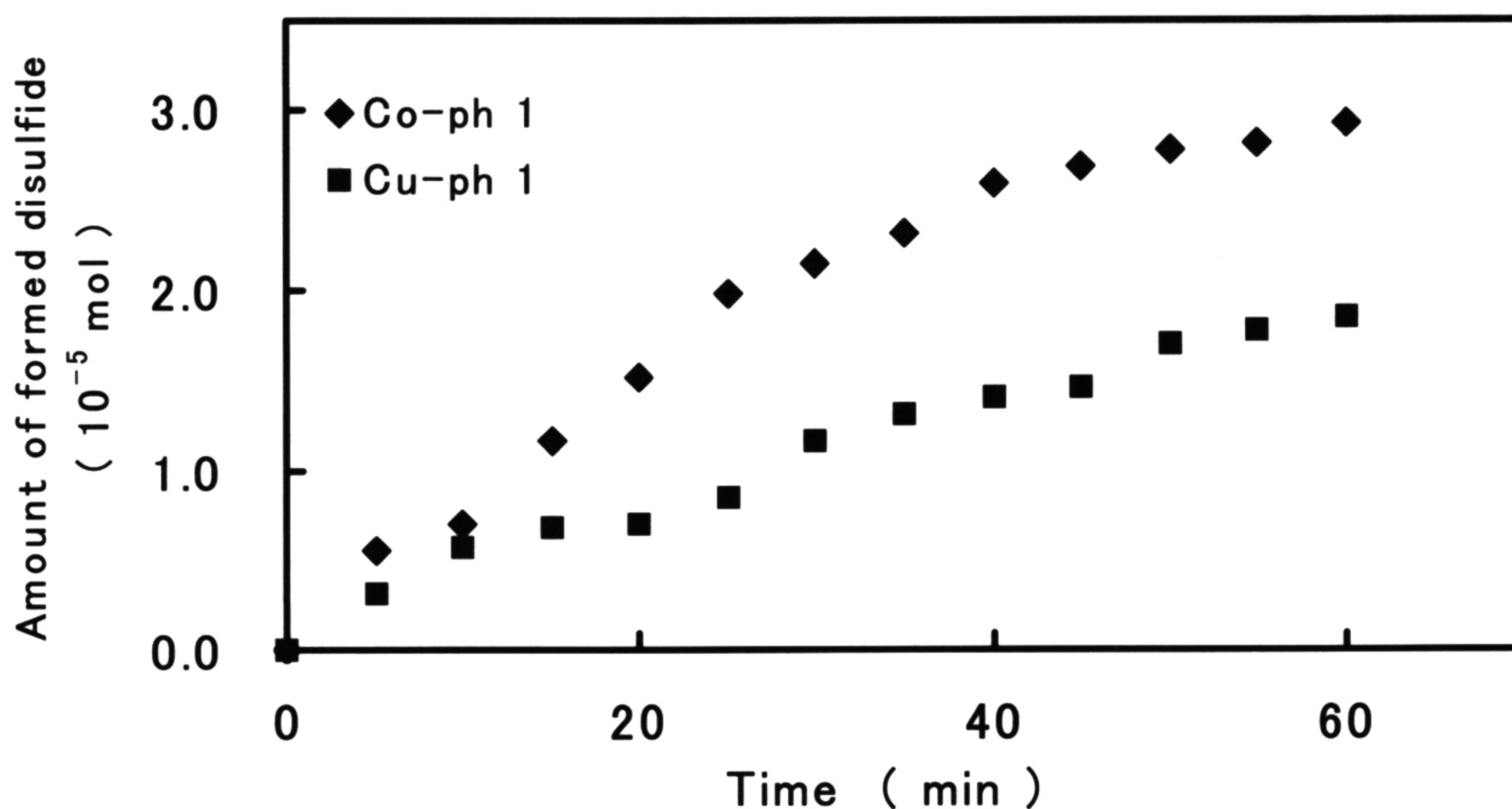


Fig.8 Comparison of oxidation velocity of 2-mercaptaethanol catalyzed by Cu-phthalocyanine and Co-phthalocyanine dye fixed on CR35.

Cu-ph 1 の場合, 60min 後のジスルフィド生成量は $1.86 \times 10^{-5} \text{ mol}$ であり, Co-ph 1 の場合は $2.93 \times 10^{-5} \text{ mol}$ である. Cu-ph 1 を添加した場合に比べ, Co-ph 1 を添加した場合には約 1.6 倍ジスルフィド生成量が多いことになる. 従って, チオール酸化についてはコバルトが中心に配位しているフタロシアニン染料の方が銅が配位しているものより, 高い触媒効果を有していることがわかった.

4. 結 論

新規コバルトフタロシアニン系反応染料の合成に成功した. 新規コバルトフタロシアニン系反応染料で染色したキチン/セルロース複合繊維の存在下において, チオール酸化を行ったところ, 金属フタロシアニン染料の存在により, チオール酸化は大きく促進され, その触媒効果は前報⁴⁾で用いた銅フタロシアニン染料より高いことがわかった. また, 染料の固着量の多少は酸化速度にほとんど影響を与えないことも明らかになった.

参考文献

- 1) Shimizu Y, Nakajima T, Yoshikawa M, Takagishi T: Dyeing of chitin/cellulose composite fibers with an acid dye. *Textile Res J* 72: 563-567, 2002
- 2) 山崎康寛, 山下達人: 次世代対応フタロシアニン系消臭剤の工業化. *機能材料* 17: 21-32, 1997
- 3) 清水慶昭, 柴田あかね, 道明美保子, 山崎康寛: 金属フタロシアニン系直接染料によるキチン/セルロース複合繊維の染色. *キチン・キトサン研究* 17: 3-8, 2011
- 4) 清水慶昭, 山下幸男, 道明美保子: キチン/セルロース複合繊維の銅フタロシアニン系反応染料による染色と染色物によるチオール酸化. *キチン・キトサン研究* 17: 110-114, 2011
- 5) Giles GH: A Laboratory Course in Dyeing, The Society of Dyers and Colourists, England, p142, 1974
- 6) 清水慶昭, 堀江拓也, 山崎康寛: 金属フタロシアニン修飾キトサンの合成と生成ポリマーの触媒作用. *キチン・キトサン研究* 15: 20-26, 2009



清水 慶昭 (Yoshiaki SHIMIZU)

1966年 福井大学工学部繊維染学科卒業
 同年 福井大学工学部繊維工場施設 助手
 同年 滋賀県立短期大学工業部工業化学科 助手
 1973年 滋賀県立短期大学工業部工業化学科 講師
 1978年 滋賀県立短期大学工業部工業化学科 助教授
 1984年 工学博士 (大阪府立大学)
 1995年 滋賀県立大学工学部材料科学 助教授
 2009年 同上 定年退官