

銅フタロシアニン染料水溶液のスペクトルにおよぼすpHの影響

片山 倫子*・片柳 薫**・松井 正子**

(昭和61年9月29日受理)

Effect of the pH Values on the Spectrum of the Copper Phthalocyanine Dye Solution

Michiko KATAYAMA, KAORU KATAYANAGI and Masako MATSUI

(Received September 29, 1986)

1. 緒 言

フタロシアニンは、顔料および染料の分野で数多くの化合物が合成され実用化されているが、触媒、半導体等の用途としても利用範囲が広いために非常に注目されている化合物である¹⁾。

染色の分野では水溶性の銅フタロシアニンが C.I. Direct Blue 86として皮革や紙の染色に広く利用されている。C.I. Direct Blue 86 は特異な化学構造から生じる共役系のために安定な青色染料となっている。

著者らは、この染料の微生物による分解性に関心を持ち土壌環流法による研究²⁾を続けているが、C.I. Direct Blue 86を唯一の炭素源とする培地を用いて環流土壌から分離した数株のC.I. Direct Blue 86資化性菌による生分解実験をおこなったところ、寒天培地ではコロニーの周辺に透明なクリアゾーンをつくる菌株の場合にも、液体培養の場合には青色から緑色や黒色になる現象が生じた³⁾。

一般に銅フタロシアニンは硝酸で分解し、青色から緑色になり黄色を経て無色になることが知られている。又、銅がとれた場合にはカルボン酸になり緑色を経て無色になると考えられていることから、培養による変色が生分解によって生じた分解中間体が原因である可能性が高いが、一方、微生物の生育によって培地のpHが変化するために生じた変色の可能性も考えられる。

そこで本報では、C.I. Direct Blue 86のスペクトルにおよぼすpHの影響を調べ、C.I. Direct Blue 86の微生物による生分解機構解明の基礎データを得ることを目的とした。

2. 実験方法

1) 試料

i) 染料

C.I. Direct Blue 86としては、日本化薬(株)から提供してもらった Kayarus Turquoise Blue GL. を用いた。図1に化学構造を示したが、スルホン酸の数は2.8~3.1である。

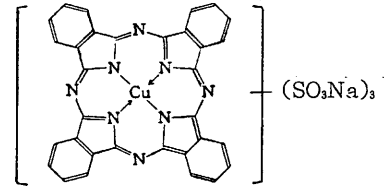


図1 染料の構造

ii) 試薬

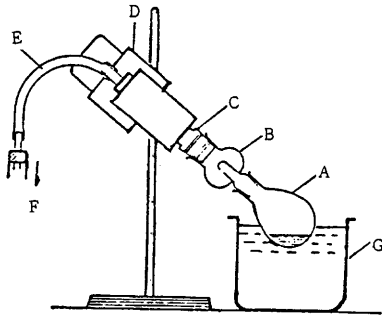
- 試薬としては下記のものを用いた。
- メタノール(特級) 純正化学(株)製
- 硫酸ナトリウム(無水)(特級) 関東化学(株)製
- 1N塩酸(容量分析用) 純正化学(株)製
- 1N水酸化ナトリウム(容量分析用) 純正化学(株)製
- フタル酸塩標準液(pH 4.01) 東亜電波工業(株)製
- 中性リン酸塩標準液(pH 6.86) 東亜電波工業(株)製
- 標準緩衝液(pH 9.18) 和光純薬工業(株)製

2) 染料の精製方法

粗染料には芒硝が含まれているのでこれを除去するためにメタノールにより精製をおこなった。

粗染料を熱したメタノールで溶解し、濾過した後に、ロータリーエバポレーター(図2)を用いて減圧濃縮しメタノールを除去した。この操作を数回くり返し、染料の精製品を得た。

* 第2被服管理研究室 ** 第1被服管理研究室



- A : ナス型フラスコ B : 逆流防止弁 (ガラス製)
- C : テフロン製接続部 D : モーター
- E : 耐圧ゴム管 F : 水流ポンプ
- G : 恒温槽

図2 ロータリーエバポレーター

3) 染料水溶液の調製

前記の標準緩衝液3種および1N-塩酸又は水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH2.8~pH11.5までpH値を変化させたC.I.Direct Blue 86水溶液(濃度 5×10^{-3} %)を調製した。

4) 染料水溶液のスペクトル測定

島津 UV-200型自記分光光度計を用いて、500~700nmの波長における可視吸収スペクトルを測定した。

3. 実験結果および考察

C.I.Direct Blue 86を精製したところ 5×10^{-3} %の水溶液では粗染料の水溶液とスペクトル的に差が生じた。図3に精製前後のスペクトルのちがいを示したが、2つのピークの内の625nm(主ピーク)は変わらないが、665nmにあった2つ目のピークの吸収が精製によって増大していることがわかる。

粗染料には大量に硫酸ナトリウムが添加されていることからこの精製前後の差は硫酸ナトリウムによるものと推定し、その確認実験をおこなったところ、図4に示した結果を得た。原因についてはまだ検討中であるが、この波長域には全く吸収を持たない硫酸ナトリウムの添加量を増していくと、2つ目のピークの吸収は減少し、粗染料のスペクトルに近づいた。しかしながら精製品の7倍量の硫酸ナトリウムを添加しても、粗染料のスペクトルまでは、O.D.が減少しなかった。

このことから、C.I.Direct Blue 86水溶液の精製前後のスペクトルの相異は共存する硫酸ナトリウムによる

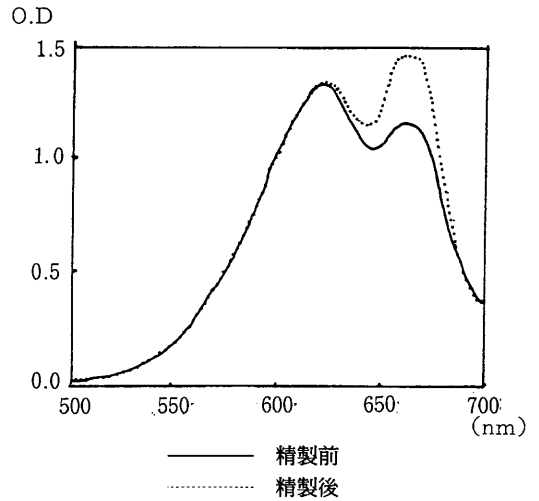
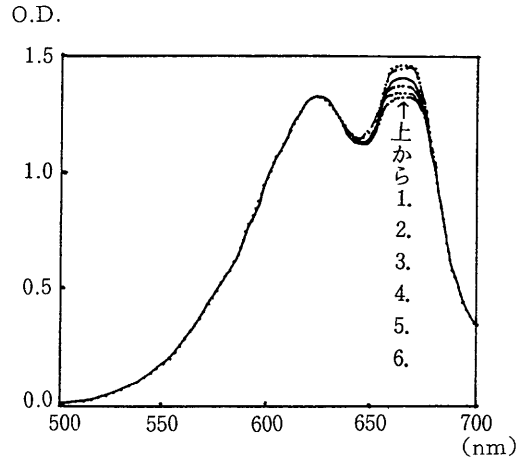
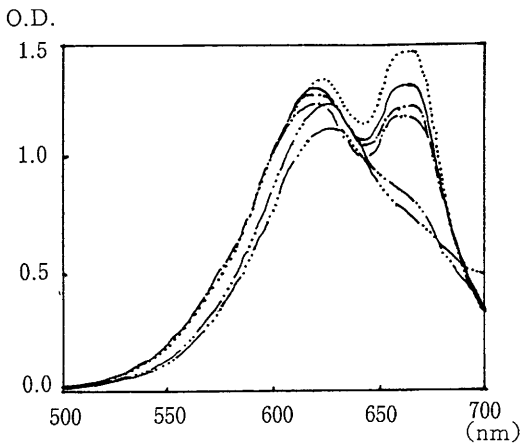


図3 C.I.Direct Blue 86水溶液 (5×10^{-3} %) の精製によるスペクトル変化



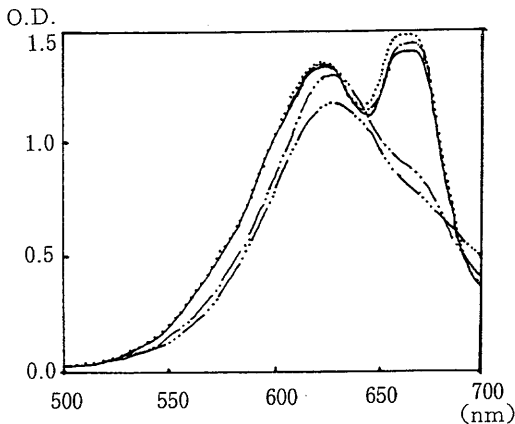
- | | | | |
|-------------|---|---------------------------------|-----------|
| | 1 | Na ₂ SO ₄ | 無添加 |
| - - - - - | 2 | Na ₂ SO ₄ | 0.0025%添加 |
| ————— | 3 | " | 0.0050% " |
| - · - · - · | 4 | " | 0.0150% " |
| - · · · - · | 5 | " | 0.0250% " |
| — · · · — | 6 | " | 0.0350% " |

図4 硫酸ナトリウム添加によるC.I.Direct Blue 86水溶液 (5×10^{-3} %, pH6.2~6.4) のスペクトル変化



- pH 6.2 (イオン交換水のみで調整)
- — — pH 6.8 (標準緩衝液で調整)
- pH 9.2 (")
- - - - - pH 11.5 (標準緩衝液 + 1N-NaOHで調整)
- pH 4.0 (標準緩衝液で調整)
- · — · — pH 2.8 (標準緩衝液 + 1N-HClで調整)

図5 C.I.Direct Blue 86水溶液 (5×10^{-3} %) のスペクトルにおよぼすpHの影響



- pH 6.2 (イオン交換水のみで調整)
- · — · — pH 10.5 } pHの調整は
- pH 11.5 } 1N-NaOHおよび
- - - - - pH 3.8 } 1N-HClによる
- · — · — pH 2.8 }

図6 C.I.Direct Blue 86水溶液 (5×10^{-3} %) のスペクトルにおよぼすpHの影響

ものと断定した。

従って、硫酸ナトリウムをC.I.Direct Blue 86に添加することは、本来もっている染料の青色に影響を与えることがわかった。

次にC.I.Direct Blue 86水溶液のスペクトルに対する、pHの影響をしらべたところ、図5、図6に示した結果が得られた。図5は、3種の標準緩衝液で調製したpHの異なる水溶液についてしらべたもので、図6は1N-NaOH又は1N-HClによってpHを調整した水溶液についてしらべたものである。

図5、図6でみられるようにpHとスペクトルの関係は非常に複雑であることがわかる。たとえばpH11.5の場合についてみると、標準緩衝液と1N-NaOHでpHを調整した場合には主ピークと665nmのピークとは高さがほぼ等しいが、図6の1N-NaOHのみで調整したものは精製品のみスペクトルとよく似ていて、主ピークよりは665nmのピークの方がずっと高くなっている。このことは硫酸ナトリウムの共存時と同様に、pHよりは系の中に共存するイオンの影響を強く受けているものと考えられる。

また、図5、図6の低いpHの場合についてみると、酸性が強くなるにつれて主ピークがやや長波長側に移動し、ピークの高さも減少すると同時に665nmの2つのピークはpH2.8では完全に消失してしまう。この測定結果は溶液調製時に観察された、酸性にすると青味から緑味に変色する現象とよく一致する。

C.I.Direct Blue 86は安定な染料として定評があるが、今回の実験から、共存するイオンやpHによって色味が変化しやすい染料であることがわかった。ここで得られた結果は今後の生分解実験における分解量の定量方法等に関して有用なデータとなった。

謝 辞

染料を提供して下さった日本化薬(株)に感謝いたします。

引用文献

- 1) 熊野勇夫: 色材, 45, 415 (1972)
- 2) 鈴木由美子, 飯本時子, 片山倫子: 東京家政大学研究紀要, 24(2), 189 (1984)
- 3) 片山倫子: 未発表