

# 建染め染料のペーパークロマトグラフ

阿 部 邦 夫\*

建染め染料のペーパークロマトグラフによる分離、同定を検討した結果、展開溶媒として、ハイドロサルファイト - 濃アンモニア水 - ピリジン - ジメチルホルムアミド - 水(5:10:10:30:50)、ハイドロサルファイト - <sup>o</sup> - ブチルアミン - ピリジン - ジメチルホルムアミド - 水(5:10:10:20:60)、又はハイドロサルファイト - 濃アンモニア水 - ピリジン - 水(4:10:30:60)等を用い窒素ガス中、上昇法で展開することにより、供試染料の80%のものは分離、同定が可能であった。

## 1 緒 言

建染め染料は水に不溶で、<sup>o</sup> - クロロフェノール、テトラハイドロナフタレンのような限られた有機溶剤にしか溶解せず、又未還元状態ではセルローズ繊維に對して親和力を持たない等の理由によって直接染料、酸性染料、塩基性染料等に用いられる方法ではペーパークロマトグラフを行うことは出来ない。

建染め染料のペーパークロマトグラフは、1954年 E.Kingsberg<sup>1)</sup>により窒素ガス中において、展開溶媒にハイドロサルファイト - テトラエチレンペントミン - 水(10:10:90)を用い、染料を還元して可溶性のリューコ塩として展開が行われた。この展開溶媒を用いると、染料の移動は一般に小さく、インジゴ系、チオインジゴ系染料のようにセルローズ繊維に対する親和力が比較的小さい染料の展開、分離はよいが、親和力の大きい染料は殆んど移動しない。又、このような方式によるペーパークロマトグラフでは、染料は還元されて可溶性のリューコ塩となるが、一方セルローズ繊維に對し強い親和力を示すようになるため、吸着クロマトグラフ的な要素が強く現れ、染料濃度が高い程移動率が大きくなり、吸着帯の前端は濃く、後端は漸次ぼやけてテーリングを示すようになる。

したがつて、建染め染料のペーパークロマトグラフの実施に於てはいくつかの問題点があるが、1961年建染め染料の関税暫定措置法改正に際し、輸入建染め染料の分析鑑定法としてペーパークロマトグラフ法が採用されて以来、筆者もこれ等の点を考慮して検討を加え、窒

素ガス中で還元剤としてハイドロサルファイトを含むピリジン、ジメチルホルムアミドを用いた塩基性溶媒を展開溶媒とし、上昇法により展開を行うと良好な結果が得られることを知った。

## 2 実 験

### 2.1 装置及びろ紙

展開シリンダーには東洋科学産業製ペーパークロマトシリンダーC号器を用い、窒素ガスを通じるようになされた。(Fig 1)

ろ紙は東洋ろ紙No 50(20×40)を用いた。

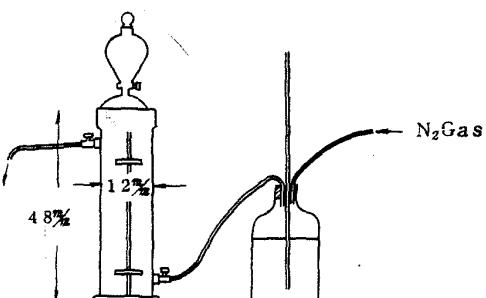


Fig 1. Developing apparatus

### 2.2 実験方法

分散性の建染め染料は水、非分散性の染料は展開溶媒に分散、又は溶解して通常  $5 \times 10^{-1}$  又は  $5 \times 10^{-2}$  % 溶液とし、ろ紙の下端より 7 cm の位置に 2 cm 間隔でスポットを行い、風乾後渦巻状支持台に取り付け、展開シリン

## 建染め染料のペーパークロマトグラフ

ダーに入れ, 25~30分間窒素ガスを通じ, 十分空気を除去した後展開溶媒 50ml を注入し, 上昇法により原点から約 20cm の高さ迄展開した。

所定の展開が終った時, 還元状態にある染料の色調を記録し, 展開シリンダーより取り出して風乾する。染料の同定は  $R_f$  値, 還元時と酸化後の色調によって行なった。

## 3 実験結果及び考察

## 3.1 上昇展開法と下降展開法の比較

同一展開溶媒を用い上昇法と下降法で展開した場合の事例を Table 1. に示した。

溶媒の展開速度は下降法が速いが,  $R_f$  値は上昇法が大きい。両法に於ける最も大きな相違点はその分離能であって, ハロゲン置換数だけが違う同族体の混合物である C.I.59830 Vat Green 2, C.I.59705 Vat Orange 2 等は上昇法によると容易に各成分に分離するが, 下降法の場合は, 紙先端を細くして溶媒の展開速度を上昇法より遅くしても染料成分の分離は非常に悪い。

Table 1. Comparison of ascending and

## descending method

Developing Solvent: No 1. at 18~25

P(Pink) O(Orange) V(Violet)

R(Red) Br(Brown) Y(Yellow)

G(Green) S.B(Sky Blue) B(Blue)

Dyes	Ascending method	Descending method
C.I. 59700	0.52 P-Y-O	0.45 P-Y-O
C.I. Vat Orange 9		
C.I. 59100	0.53 R-Y	0.50 R-Y
C.I. Vat Yellow 4		
C.I. 61725	0.67 D-V-Y	0.61 D-V-Y
C.I. Vat Yellow 3		
C.I. 69800	0.27 B-B	0.24 B-B
C.I. Vat Blue 4		
C.I. 69015	0.56 Y-O-B <sub>r</sub>	0.48 Y-O-B <sub>r</sub>
C.I. Vat Brown 3		
Indigo	0.54 Y-B	0.46 Y-B

このような現象は直接染料の一部にも見られることから, セルロース繊維に対して親和を有する染料の場合, 脱着速度, 拡散の方向性がペーパークロマトグラフによる展開, 分離に大きな影響を有していることを示すものと考えられる。

したがって, 建染め染料のペーパークロマトグラフの展開法としては上昇法が適している。

3.2 染料濃度と  $R_f$  値

染料希釈濃度と  $R_f$  値の関係を Table 2. に示した。建染め染料の場合も, 直接染料のように濃度が高くなると  $R_f$  値も急に大きくなるが,  $5 \times 10^{-2}$ % 以下に希釈すると近似的に一定値を示すようになる。したがって, 一定の  $R_f$  値を得るために染料濃度を  $5 \times 10^{-2}$ % 以下に調製する必要があるが, 染料の判定に重要な還元, 酸化時の色調の明確度も考えると  $5 \times 10^{-2}$ ~ $1 \times 10^{-2}$ % の範囲内が適当であった。しかし, このような低濃度に調製すると多成分の混合物である場合の多い市販建染め染料では含有量の少くない構成成分は検出不能となるので, さらに高濃度の試料を調製して検討する必要がある。

Table 2. Variation of  $R_f$  Values with

## Concentration of Dye

Developing Solvent: No 5 at 17~20

Dyes	$R_f$ Values	
	Ascending method	Descending method
C.I. 59705	0.70 P-Y-O	0.45 P-Y-O
C.I. Vat Orange 2	0.62 P-Y-O	
	0.57 P-Y-O	
	0.53 P-Y-O	
C.I. 59830	0.53 B-G	0.36 B-G
C.I. Vat Green 2	0.39 B-G	0.13 B-G
	0.28 B-G	
	0.22 B-Y-G	
	0.10 B-Y-G	
C.I. 60010	0.74 S.B-R-V	0.65 S.B-R-V
C.I. Vat Violet 1	0.69 B-R-V	0.56 B-R-V
	0.57 V-R-V	0.22 B-R-V
	0.45 V-R-V	
	0.34 V-R-V	

Dye %	$R_f$ Values					
	C.I. 59705	C.I. Vat Orange 2	C.I. 59830	C.I. Vat Green 1	C.I. 73360	C.I. Vat Red 1
1.000	0.63 0.57	0.48 0.33	0.20	0.51	0.51	
0.500	0.61 0.56	0.46 0.30	0.19	0.50	0.50	
0.250	0.60 0.55	0.45 0.30	0.18	0.47	0.48	
0.100	0.51	0.44 0.30		0.45	0.45	
0.075	0.50	0.43		0.44	0.44	
0.050		0.42		0.44	0.42	
0.025		0.42		0.44	0.41	
0.010		0.42		0.44	0.41	

## 3.3 展開溶媒の検索

建染め染料は還元されて、可溶性のリューコ塩となってはじめて展開されるので、展開溶媒の基本的成分として、染料を還元するに必要なハイドロサルファイト、還元された染料を可溶性のリューコ塩にする適当な塩基、セルローズ繊維に強い親和力を有するリューコ塩を展開さずに必要な染料脱着力の強い極性溶媒、ハイドロサルファイトを溶かす水の4成分が必要条件である。

3.3.1 ハイドロサルファイト使用量と  $R_f$  値

無機塩は染料のセルローズ繊維への吸着を強める塩効果を有しているので、建染め染料のペーパークロマトグラフに際してもハイドロサルファイトが  $R_f$  値に及ぼす影響を考慮せねばならないが、Table 3.に示した様に染料によって受けける影響が相違し、表の事例ではハイドロサルファイト濃度が高いと  $R_f$  値も大きくなる傾向の染料が多い、これは直接染料の場合の食塩や硫酸ナトリウムの塩効果と逆に見える現象である。

ハイドロサルファイトの使用量を極端に少くすると、染料の還元が展開溶媒の上昇速度に遅れるので 1% 以上の濃度を必要とし、筆者は染料の分離の点から一般の場合 5% を採用した。

Table 3. Variation of  $R_f$  Value with Concentration of Hydrosulfite

Developing solvent :  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

g, Conc  $\text{NH}_4$  aq 5ml, Pyridine 5ml

D.M.F.A 15ml, Water 25ml

Dyes	Concentration of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$		
	1 %	4 %	8 %
C.I. 59800 (C.I. Vat Blue 6)	0.17	0.22	0.21
C.I. 59700 (C.I. Vat Orange 6)	0.45	0.53	0.47
C.I. 59100 (C.I. Vat Yellow 4)	0.47	0.55	0.50
C.I. 79300 (C.I. Vat Red 1)	0.42	0.51	
C.I. 70600 (C.I. Vat Yellow 1)	0.31	0.32	0.43
C.I. 71105 (C.I. Vat Orange 7)	0.24	0.25	0.26
C.I. 59825 (C.I. Vat Green 1)	0.44	0.44	0.50
C.I. 69015 (C.I. Vat Brown 3)	0.24	0.35	0.33

## 3.3.2 塩基と染料の移動

建染め染料が還元された時、リューコ酸の型では、ほとんどの染料が未だ不溶～難溶性であるため展開出来ないので、これを可溶性のリューコ塩の型にするための塩基を必要とする。強度の違う数種の塩基を使用した場合

の染料の移動結果を Fig 2.に示した。

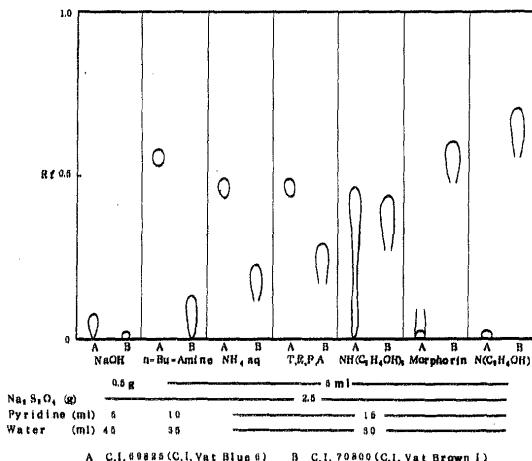


Fig 2 Developing with Strength of Base

塩基として水酸化ナトリウムのような強塩基を用いた場合は、次の溶媒の溶解度を著しく低下させるため、 $R_f$  は小さく、分離能も良い結果は得られなかった。又ピリジンのような余りにも弱い塩基ではリューコ塩を形成せずリューコ酸のままであって、C.I.59825 (C.I.Vat Green 1) のような少數例を除き染料は移動しなかった。Vat Green 1 もリューコ酸の状態で移動が行なわれていた。

塩基の強さと染料の移動の関係は、ほとんどの染料が C.I.69825 (C.I.Vat Blue 6) と同じ傾向を示し、還元時の変色からリューコ塩になっていることが知られるのに、塩基が弱くなると移動しない。一方 C.I.70800 (C.I.Vat Brown 1) のような弱塩基を使用すると移動が大きくなる事例から見て、ほとんどの染料はリューコイオンとして展開するが、イオン化すると親和力が強いため移動しない染料のなかには、適当な塩基との組合せにより親和力の弱い未解離の塩の状態では展開が可能なことを示すものと考えられる。

したがって、使用する塩基は染料リューコ体の可溶化と溶媒の溶解度の両方を勘案して選択する必要がある。著者の実験結果では多種類の染料について広く使用され最も良い結果を示したものはアンモニア水、 $n$ -ブチルアミンであった。テトラエチレンペントミンも使用できるが前二者に比べると特別な利点はなかつた。

塩基の使用量は少なくないとテーリングが強く現れ、分離も悪くなる。実験結果では使用量 10% の時が最も良い分離状態を示した。

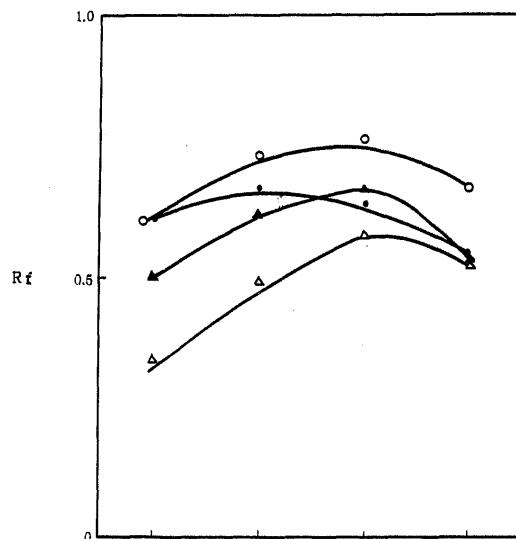
## 建染め染料のペーパークロマトグラフ

## 3.3.3 溶媒と染料の移動

溶媒としては染料の還元が塩基性で行なわれるため、酸性溶媒は使用することはできない。又リューコ塩がセルローズ繊維に親和力を有するので強い染料脱着力を有し、且つハイドロサルファイトおよび塩基を含む水に良く溶けることが必要である。

実験結果から、このような条件に適した溶媒はピリジンとジメチルホルムアミドであった。<sup>n</sup>-ブチルアミン、テトラエチレンペントミンも溶媒としての効果を示すが、これ等は単独の時よりピリジンと混用した方が良好なクロマトグラムを与える。

ジメチルホルムアミドを単独に使用した時は、染料によりテーリングがかなり強く現れるが、ピリジンと混用すると両溶媒が単独の時よりテーリングが弱まり、分離能も良くなる。(Fig 3.)



D, M, F, A (ml)	2.0	1.5	1.0	0
Pyridine (ml)	0	5	10	15
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	—	—	2.5	—
Conc NH <sub>4</sub> aq (ml)	—	—	5	—
Water (ml)	—	25	—	30

● Indigo  
 ○ C. I. 61725 (C. I. Vat Yellow 3)  
 △ C. I. 59700 (C. I. Vat Orange 9)  
 ▲ C. I. 59100 (C. I. Vat Yellow 4)

Fig 3 Variation of  $R_f$  Value with Eluent Composition

染料脱着力、テーリングの防止、濃度による  $R_f$  値の変動防止等の点から考えると、溶媒の使用濃度は高い方

が望ましい。事実、ピリジンを例にとるとある濃度まで高くすれば  $R_f$  値、分離も良くなるが、余り濃度が高くなると、 $R_f$  値は一段と大きくなるが逆に、分離能は著しく低下し、テーリングも強く現れるようになる。

(Fig 4.)

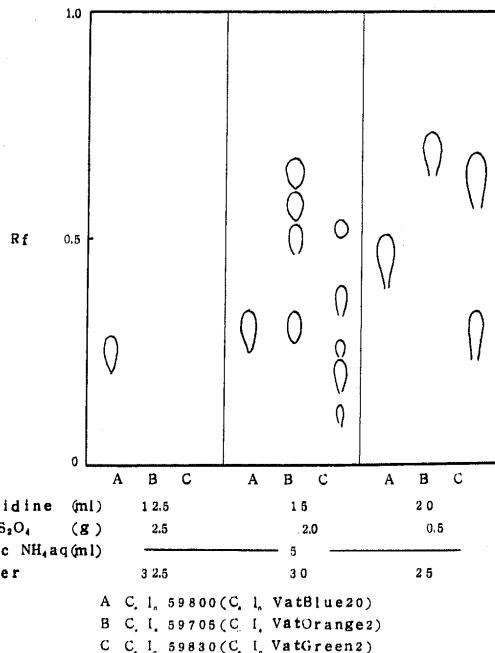


Fig 4 Separability with Concentration of Pyridin

## 3.3.4 展開溶媒

3.3.1 ~ 3 項の諸点について検討した結果、多種類の染料について有効であった展開溶媒組成を Table 4 に示した。

これ等の展開溶媒のうち、1, 2, 5 は分離能、特に類縁染料の分離に効果を有し、3, 4 は分離能は少し劣るがテーリングの少くないクロマトグラムが得られる。

Table 4. Composition of Developing Solvent

No	1	2	3	4	5	6
Hydrosulfite (g)	2	25	25	25	25	25
Conc NH <sub>4</sub> ag. (ml)	5	5	—	—	—	—
n-Butylamine (ml)	—	—	10	15	5	—
Tetraethylpenetamine (ml)	—	—	—	—	—	5
Pyridin (ml)	15	5	10	5	5	15
Dimethylformamide (ml)	—	15	—	—	10	—
Water (ml)	30	25	30	30	30	30
Total (ml)	50	50	50	50	50	50

#### 4 ペーパークロマトグラフより 見た建染め染料

市販建染め染料には合成上未反応の染料成分、副生した染料成分を含むもののがかなりあり、又化学構造も多系統にわたるため、化学構造と  $R_f$  値を関係付けることは難しいが、全般的に見て次のことが云える。

##### 4.1 移動し難く、テーリングの強い染料

代表的な染料を Table 5. に示したが、この系統には分子量の大きいアントラキノンカルバゾール、アシリアミノアンスラキノン、ピラゾールアンスロン等の誘導体、ジベンザンスロンアミノ誘導体等が属し、テーリングが非常に強く良好なクロマトは得られない。

C.I. 70800 C.I. Vat Brown 1	
C.I. 70905 C.I. Vat Brown 46	
C.I. 71000 C.I. Vat Black 8	
C.I. 71050 C.I. Vat Green 8	
C.I. 85405 C.I. Vat Yellow 12	
C.I. 59850 C.I. Vat Green 9	

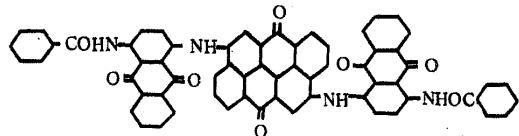
Table 5 Dye which is difficult to develop

全般的に見て、これ等の染料はアンスラキノン核を多く有するためキノン基の数が多く、又、アミノ基、イミノ基、酸アミド基、カルボニール基等のようなセルローズ繊維との親和力に関与するプロトン受容性基を少くとも 2 個以上有し、大分子量である。

このような条件を有しながら  $R_f$  値の大きい染料に、C.I.65225(C.I. Vat Black 29)がある。これについては染料の骨格であるアンザンスロン環の親和力が小さ

いことに原因するものと考えられる。

C.I.65225(C.I. Vat Black 29)



##### 4.2 移動し易く、<sup>9</sup>テーリングの弱い染料

この系統に属する染料は最もペーパークロマトグラフによる分離、同定が容易なわけであるが、供試染料中この系統に属すものが最も多かった。

代表的な染料例を Table 6. に示した。

C.I. 73045 C.I. Vat Blue 2	
C.I. 73335 C.I. Vat Orange 5	
C.I. 61725 C.I. Vat Yellow 3	
C.I. 89825 C.I. Vat Blue 8	
C.I. 59700 C.I. Vat Orange 9	
C.I. 71140 C.I. Vat Red 29	
C.I. 89815 C.I. Vat Blue 18	
C.I. 59825 C.I. Vat Green 1	

Table 6. Dye which is easy to develop

全般的に見て  $R_f$  値は 0.4 以上に移動し、インジゴ系、チオインジゴ系、分子量の比較的小さいアシリアミノアントラキノンおよびアントラキノンカルバゾール系、

## 被染め染料のペーパークロマトグラフ

Developing solvent: No5 at 17~20

Dye	Structure	R <sub>f</sub> Value	
C. I. 60010 C. I. Vat Violet 1		0.14 0.30 0.49 0.59 0.72 V→RV V→RV V→RV B→P SB→P ⑤ ④ ② ③ ①	
C. I. 60005 C. I. Vat Violet 9		0.10 0.22 0.33 0.39 V→RV V→RV V→RV ② ① ③ ④	
C. I. 59830 C. I. Vat Green 2		0.02 0.08 0.13 0.19 0.25 0.41 B→G B→G B→G B→YG B→G B→G ① ③ ② ⑥ ④ ⑥	Dimethoxydibenzanthrone R <sub>f</sub> 0.41
C. I. 69810 C. I. Vat Blue 14		0.26 0.33 0.38 B→G B→B B→B ③ ② ①	Indanthrone R <sub>f</sub> 0.26

Table 7. Composition of Halogenate

インダンスロン, ジベンザンスロン, イソジベンザンスロン等の塩素化物, ベリレン系および縮合芳香環化合物系の染料がこの系統に見られ, 極性基の少くないもの, 分子量の小さいもの, 分子量が大きくてもアルキル基を有するもの等が含まれる。

## 4.3 類縁染料の分離

建築め染料にはピランスロン, ピオランスロン, イソビオランスロン, インダンスロン等のような縮合芳香環化合物をハロゲン化したいいくつかの染料があるが, Table 7.に示すように, ペーパークロマトグラフの所見では副生成物, 未反応物を含む多成分の混合物であることが知られる。

これ等の各成分が単にハロゲン置換数の相違する化合物に相当するものか, あるいは, 置換の位置が違う化合物も含むものであるか不明であるが, ハロゲン置換数のみが異なるとして, C.I. 59705(C.I. Vat Orange 2)を例に取ると, この染料はピランスロンに臭素を27~28%含まれるようにしたものであるが, この割合は丁度2-臭素化物に相当する。Table 2.に於ける主成分をこの2-臭素化物とすると約80%となり, 他に10%の1-臭素化物, 7%の3-臭素化物を含み, さらに4-臭素化物迄も少量ながら含有している。

又, Table 8.に示した染料は同一分子式で有し, 相互にシストラヌス異性体の関係にあるもの, 同一置換

基を有するが, その結合位置だけが相違するもの, あるいは

Developing Solvent: No5 at 17~20°C

R <sub>f</sub> 0.08	R <sub>f</sub> 0.10
R <sub>f</sub> 0.09	R <sub>f</sub> 0.11
R <sub>f</sub> 0.06	
R <sub>f</sub> 0.18	R <sub>f</sub> 0.22
R <sub>f</sub> 0.34	R <sub>f</sub> 0.33

Table 8. R<sub>f</sub> Value of dye having the similarity in chemical structure

## 報文：阿部

は閉環の位置が相違するものであるが、シストラーンス異性体について見ると、3例であるがいずれもシス型の  $R_f$  値が大きい。

C.I.69005 (C.I.Vat Black 7), C.I.69015 (C.I.Vat Brown 3), C.I.69025 (C.I.Vat Orange 15) ではベンジール基が4, 5位に非対称的導入された。C.I.69015 が最も小さい  $R_f$  値を示し、4, 4 又は 5, 5 位に対称的に導入された C.I.69005, C.I.69025 では近似した  $R_f$  値を示し、展開溶媒により逆の値を示す。

又カルバゾール環が同一側に並んだ C.I.70800 (C.I.Vat Brown 1) が、C.I.78805 (C.I.Vat Orange 11) より  $R_f$  値が小さい。

このような結果から、同一分子量、分子面積、で同じ極性基を有する染料でも、置換基の位置等によって  $R_f$  値（親和力）がかなり変わることが知られる。

臭素化物と塩素化物を比較すると、未ハロゲン化物より臭素化物は置換数が多くなる程  $R_f$  値は小さくなり、塩素化物では逆に大きくなっている。

## 5 結論

化学構造が Colour Index 等で明かな建染め染料約 100 種について検討した結果、セルローズ繊維に特別に強い親和力を有する染料については十分な分離が得られなかつたが、約 80% の染料については分離、同定することが可能であった。

本研究にあたり御指導、御便宜を賜つた神戸税関鑑査部長形山龍三および分析官三村宏、増田孝雄の各氏に深謝します。

〔本研究は昭和 41 年 1 月、税関分析発表会で講演した。〕

1) E.Kingsberg ; J.S.D.C. 70,563(1954)

## Paper Chromatography of Vat dyes

KUNIO ABE

(Kobe Custums Laboratory, 6 - Chome Kano - cho, Ikuta - Ku Kobe City.)

As a result of investigation by paper - chromatographic separation and identification of vat - dyes, Using Hydrosulfite - conc Ammonia aq - Pyridine - Dimethylformid - Water(5:10:10:30:50), Hydrosulfite - n - Butylamine - Pyridine - Dimethylformamid - Water(5:10:10:20:60) or Hydrosulfite - conc Ammonia aq. - Pyridin - Water(4:10:30:60)etc., as developing solvent by ascending method in  $N_2$  gas, It was found that about 80% of the dyes used for this was separable and identifiable by this method.

(Received Feb.17, 1966)