

インジゴ銅錯体の合成および染色布への適用

Synthesis of Indigo Copper Complex and Apprication to the Finishing of Indigo-Dyed Fabric

國藤勝士・前田進悟

Katsushi KUNITOU and Shingo MAEDA

キーワード インジゴ／銅／錯体／綿／加工

KEY WORDS Indigo / Copper / Complex / Cotton / Finishing

1 はじめに

インジゴはジーンズや藍染めに使用される染料である。このインジゴは銅と錯体(図1)を形成することが知られており、インジゴ銅錯体を固着した布が作製できれば、従来にないインジゴ染色製品が創出されることが期待される。インジゴ銅錯体を作製する方法はこれまでも報告¹⁾されているが、操作が煩雑(o-ニトロクロロベンゼン中、200℃以上でインジゴの還元体と銅化合物を反応)であり、染色加工への適用は容易でなかった。そこで本研究では、インジゴ銅錯体の簡易合成法について検討し、インジゴ染色布への適用可能性について調べた。

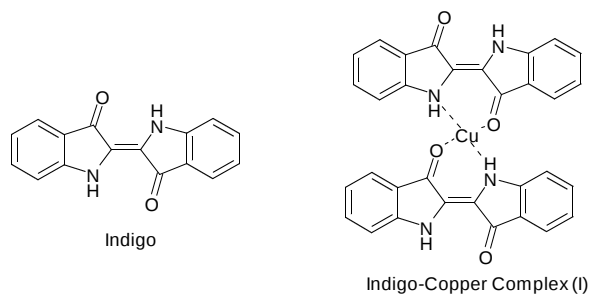


図1 インジゴおよびインジゴ銅錯体

2 実験方法

2.1 インジゴ銅錯体の合成

インジゴ(関東化学製特級)1 mmolと各種銅化合物2.5 mmolを20 mlの各種溶媒に溶解させ10分間加熱還流した。溶媒を留去し、水を加えて得られた固体を濾過した。生成物をフーリエ変換赤外分光光度計((株)パーキンエルマ

ージャパン製、Spectrum2000GX型FTIR)を用いて測定した。インジゴ銅錯体の生成は文献値²⁾との比較により確認した。

2.2 インジゴ染色布への適用

インジゴが染着された布1gに酢酸銅一水和物50 mgを溶解したジメチルホルムアミド液2.5 mlを滴下し、250℃のサンドバス上で5分間処理した。処理後の布を1%塩酸溶液で洗浄して試料とした。試料に固着した銅量は、試料を乾式分解した後、誘導結合プラズマ発光分析装置((株)島津製作所製、ICPS-7500)により定量した。

3 結果と考察

3.1 インジゴと各種銅化合物によるインジゴ銅錯体の合成

表1にインジゴと各種銅化合物によるインジゴ銅錯体の合成結果を示す。それぞれ4種類の銅化合物(酢酸銅、硫酸銅、塩化銅、硝酸銅)と4種の溶媒(ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ピリジン)により検討した。その結果、インジゴはジメチルホルムアミド溶媒中で酢酸銅と処理した系において、主成分としてインジゴ銅錯体を形成することが確認された。生成されたインジゴ銅錯体は青緑色であり、インジゴの青色とは異なる色相となることがわかった。一方、同じ酢酸銅を使用しても、ピリジン溶媒ではインジゴ銅錯体の生成は一部であったのに対し、N-メチルピロリドン溶媒では全くインジゴ銅

表1 インジゴと各種銅化合物との反応

銅化合物\溶媒	ジメチルホルムアミド	ジメチルスルホキシド	N-メチルピロリドン	ピリジン
CuAc ₂ ・1H ₂ O	○	—	×	△
CuSO ₄ ・5H ₂ O	△	—	—	—
CuCl ₂ ・2H ₂ O	×	×	×	×
Cu(NO ₃) ₂ ・3H ₂ O	×	×	×	—

○：インジゴ銅錯体が主成分として生成

△：インジゴとインジゴ銅錯体が混在

×：未反応もしくは生成物不明

—：溶解せず(実験なし)

錯体が生成されないことがわかった。インジゴと酢酸銅との反応においては、選択する溶媒の極性やインジゴおよび酢酸銅の溶解性等も関与していると推察される。なお溶媒に対して銅化合物が溶解しなかったジメチルスルホキシド溶媒を用いた系では、反応が進行しないと見なし実験は行わなかった。

また塩化銅や硝酸銅を使用した場合、いずれの溶媒においてもインジゴ銅錯体は全く生成されなかった。これに対し硫酸銅を使用した場合には、ジメチルホルムアミド溶媒中で反応させた系で、一部インジゴ銅錯体が生成することがわかった。インジゴ銅錯体を効率よく生成するには、銅化合物の選定も重要であることが示唆された。酢酸銅以外の銅化合物を使用してインジゴ銅錯体を定量的に生成させるには、反応温度や反応時間、銅化合物量等について詳細に検討する必要があると考えられる。

3.2 インジゴ染色布への適用

インジゴ銅錯体が効率よく生成したジメチルホルムアミド溶媒と酢酸銅による反応系をインジゴ染色布の加工に適用した。その結果、銅の固着がインジゴ染色布においても確認され、布への銅固着量は布に染着したインジゴ量と比例関係にあることがわかった(図2)。なおインジゴが存在しない布では、酸洗浄によって銅が完全に除去されており、繊維への物理吸着による銅固着はほとんどないことがわかった。

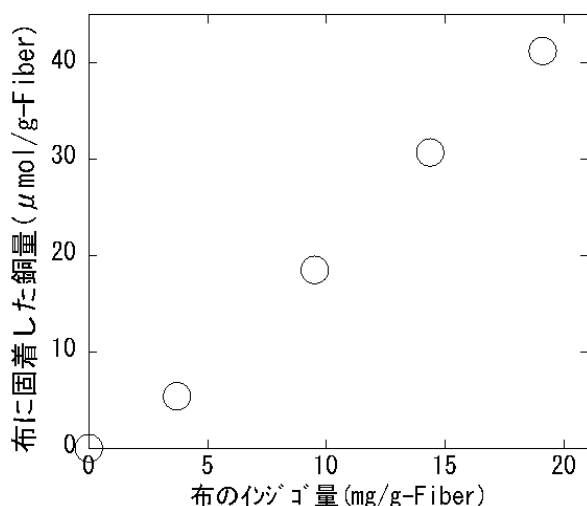


図2 布のインジゴ量と固着した銅量の関係

本反応により布に固着された物質を特定するため、反射型の赤外分光光度計を用いて布表面

を測定した。図3に処理を施したインジゴ染色布の赤外吸収スペクトルを示す。染色布をそのまま測定した場合、布成分であるセルロースが主スペクトルとして観察されるため、未染色の綿布をブランクとして、処理を施したインジゴ染色布との差スペクトルとして表した(図3のDMF-酢酸銅処理を施したインジゴ染色布)。粉末状態のインジゴとインジゴ銅錯体と比較を行ったところ、布に固着されている成分は主としてインジゴ銅錯体であることが確認された。布においてもインジゴは酢酸銅と反応し、インジゴ銅錯体として繊維に固着されるものと考えられる。インジゴ銅錯体を固着した布の作製方法として、本方法の適用可能性が示唆された。

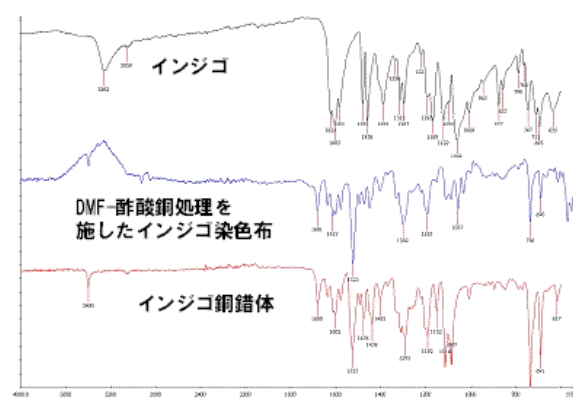


図3 処理を施した染色布とインジゴおよびインジゴ銅錯体の赤外吸収スペクトル

4 まとめ

インジゴの銅錯体の合成法について検討した結果、以下のことがわかった。

- 1) インジゴはジメチルホルムアミド溶媒中で酢酸銅と反応してインジゴ銅錯体を生成した。
- 2) 1)による合成方法をインジゴ染色布に適用し、インジゴ銅錯体を固着した布が作製できた。また布に固着した銅量は布に染着したインジゴ量と比例関係にあった。

今後は銅を固着した布の摩擦、洗濯等の各種染色堅牢度や抗菌性等の機能性について検討を進める。

参考文献

- 1) K. Kunz, *Ber.*, **55B**, 3688 (1922).
- 2) W. Beck, C. Schmidt, R. Wienold, M. Steimann, and B. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 1529 (1989).