

エタノール中のアゾ色素におけるシス - トランス熱異性化反応

Thermal Cis-to-Trans Isomerization of Azo Dyes in Ethanol

室蘭工業大学 ○今野 雄貴、矢野 篤子、矢野 隆治

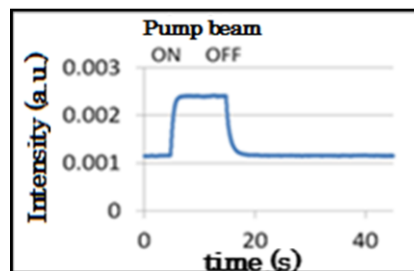
Muroran Inst. Tech. , Y.Konno, A. Yano, and R. Yano

E-mail: ryie1@mmm.muroran-it.ac.jp

熱や光により可逆的なシス - トランス異性化を起こすアゾ色素は光記録、光スイッチ等への応用が期待されている。一般にアゾ色素溶液のシス→トランスへの熱異性化反応の緩和時間は色素濃度に依存しないが、メチルレッド (MR) の場合に色素濃度が高いほど緩和が速くなることが分かった[1]。本研究では MR に構造が類似したメチルイエロー (MY) およびメチルオレンジ (MO) エタノール溶液における熱異性化速度の濃度依存性の有無を調べ、依存性の原因について検討した。

シス - トランス熱的異性化時間の測定にはポンプ - プロブ法を用い、プロブ光には LD レーザー (波長 445nm)、ポンプ光には LED (波長 405nm) を使用した。右図の透過光強度の時間変化を吸収係数 $\alpha(t)$ に変換し、 $\alpha(t) = A \exp(-t/\tau) + C$ でフィッティングを行い、緩和時間 τ を求めた。

緩和時間を測定した結果、MO で色素濃度依存性が見られたが、MY では明確な依存性が見られなかった。量子化学計算ソフト Gamess を用いた計算と UV/vis スペクトルに基づき濃度依存性の原因として以下の 3 つの可能性を検討した。



(i) $N=N$ への Na^+ イオンの付加による緩和時間の変化

MY, MO, MR は酸塩基指示薬であり、 H^+ の $N=N$ への付加により吸収スペクトルは大きなレッドシフトを示す。 Na^+ は H^+ と類似なイオンのため同様の变化を起こすと思われる。しかし色素濃度が変化しても吸収ピークは変化しなかったため、これが原因ではないと考える。

(ii) MO の解離による緩和時間の変化

MO はエタノール溶液中では解離形とイオン対形が共存している可能性がある。Gamess による $N=N$ 結合距離の計算では、解離形のほうが短くなった。低濃度において解離形が増えることで緩和時間が長くなる可能性がある。

(iii) ダイマー生成による緩和時間の変化

MY が大きな濃度依存性を示さないことから濃度依存性に SO_3 基が関与している可能性、すなわち SO_3 基と NMe_2 基の相互作用によりダイマーが生成し、緩和時間が変化している可能性がある。

以上より (ii) (iii) のいずれか、または両方により濃度依存性を生じている可能性があると考えられる。

- [1] 布田幸誠, 木下絵梨, 矢野篤子, 矢野隆治, 第76回応用物理学会秋季学術講演会 (2015 年秋, 名古屋) 13p-PA2-6