

メチルイエローの熱異性化に対する NaCl 水溶液の影響

室蘭工業大学 〇佐藤圭依、矢野篤子、矢野隆治

Salt Effect on Thermal Isomerization Process of Methyl Yellow in Ethanol

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

メチルオレンジ(MO)エタノール溶液は熱異性化の色素濃度依存性を示すがメチルイエロー(MY)エタノール溶液は示さない。MY/EtOH 溶液にハロゲン化物(NaCl)の水溶液を添加すると熱異性化が促進されることから、原因は、Na⁺イオンと MY 構造(=MO と MY の構造の共通な部分)の相互作用と考えられる。我々はアルカリ金属のハロゲン化物(NaCl、KCl、NaBr、KBr)を添加した MY 溶液の熱異性化レートの測定から、熱異性化はカチオン(陽イオン)によって促進されるという結論を得た[1]。本研究では MY の熱異性化過程に対する NaCl 添加の影響を、(1)熱異性化レートの NaCl 濃度依存性および(2)熱異性化レートの色素濃度依存性の、2つの観点からより詳細に調べた。

実験の結果、熱異性化レートは NaCl 濃度に依存し、色素濃度にあまり依存しなかった。図 1 は、熱異性化レートから求めた活性化エネルギーの減少値 ΔG の、NaCl 量依存性を示す。塩濃度の増加で ΔG は大きくなる。NaCl 添加によって緩和が促進される原因として以下の2つの可能性を考えた。

- (a)塩添加による溶媒極性(誘電率)の変化
- (b)色素と塩イオンの相互作用(色素と塩イオンの衝突による効果)

アルコールにアルカリハロゲン化物を添加すると、溶液の誘電率は低下する。また、Hasted らによれば塩濃度 1.0 mol/L で初めて誘電率に明らかな変化を示す[2]。誘電率の低下は回転機構による熱緩和を阻害するため、(a)の可能性は除外される。よって原因は (b)色素と塩イオンの相互作用だと考えられる。

緩和レートは、塩との相互作用のない状態での熱異性化と塩と相互作用している色素の熱緩和の和で与えられると仮定すると、熱異性化レートは以下の式で表される。

$$\frac{d[C]}{dt} = -[k_1 + k_2 ([\text{塩イオン}])] [C]$$

ここで、 $[C]$ は色素濃度、 $k_2 ([\text{塩イオン}])$ は[塩イオン]の関数である。この式によれば、緩和レートは NaCl 濃度にも依存し、NaCl 濃度が十分低くなるとほぼ一定になる。また、色素濃度を n 倍 ($[C] \rightarrow n[C]$) にしても熱異性化レート自体は変化しない。これは、実験(1)(2)の結果と合致する。

参考文献

- [1] A. Yano, Y. Konno, E. Kinoshita, R. Yano, J. Photochem. Photobiol. A 346(2017) 411-415
- [2] J. B. Hasted, G. W. Roderick, Dielectric Properties of Aqueous and Alcoholic Electrolytic Solutions, J. Chem. Phys. 29 (1958) 17-26

