

アルコール水溶液中メチルオレンジの吸収スペクトル特性

Absorption Spectra of Methyl Orange in Alcohol Aqueous Solutions

室蘭工大 ○矢野隆治、駄賃場杏平、瀧谷 宥熙、矢野篤子

Muroran Inst. of Tech. ○Ryuzi Yano, Kyohei Dachimba, Yuki Takitani, and Atsuko Yano

Email:ryie1@mmm.muroran-it.ac.jp

メチルオレンジ(MO)は、吸収波長に溶媒の特性変化が敏感に反映されるため、水溶液に含まれる活性剤等の検出や、ミセルなどの局所的な溶媒特性を調べるプローブとして用いられる。Reevesら[1]は、複数の有機溶媒・水溶液中における MO スペクトルを測定し、450nm 近辺のスペクトルは2つの成分からなり、その比率変化により MO スペクトルの形状が変化する事を報告した。低波数側の吸収は溶媒と MO のアゾ基が水素結合している分子(添字 R)による吸収、高波数側の吸収は溶媒間との水素結合をたない分子(添字 B)による吸収と考えられている。彼らは経験的な関数を用いてスペクトルの分離・解析を行った。我々は log_normal 関数を用いた簡便な手法によりエタノール (EtOH) 水溶液および1-プロパノール (1-PrOH) 水溶液中の MO スペクトルの解析を行い、2つの成分の比率・吸収波数のアルコールモル分率 X 依存性を明らかにした。

MO の吸収スペクトル $\alpha(\tilde{\nu})$ は、 $\alpha(\tilde{\nu}) = S_{FR} F_R(\tilde{\nu}) + S_{FB} F_B(\tilde{\nu})$ で表される。ここで、 $F_R(\tilde{\nu})$ ($F_B(\tilde{\nu})$) は、低(高)波数成分による吸収の形状を表す Log-normal 関数(面積が1に規格化)、 S_{FR} (S_{FB}) は係数である。 S_{FR} (S_{FB}) は各成分の吸収の面積を表す。

アルコールの比率が増えると、各水溶液中の S_{FR} と S_{FB} の比率は、図1のように変化する。この時、比率は変化するものの、 $S_{FR} + S_{FB} \approx$ 一定であった。従って、 S_{FR} と S_{FB} の値は各成分の色素のモル数を反映していると考えられる。即ち、図1の S_{FR}/S_{FB} の変化は、溶媒と水素結合している MO 分子と、水素結合していない MO 分子のモル比の変化を表している。MO の吸収波数は、分子内の局所的な電荷の偏りを安定化する力が強い高極性溶媒中で小さくなりやすい。そこで、溶媒との水素結合を持たない MO 分子による吸収の波数 $\nu_0(FB)$ の、アルコールモル分率依存性を図2にまとめた。

質量スペクトルの解析より、EtOH 水溶液では、 $X \sim 0.1$ 付近で溶媒の構造が変化する事が報告されている[2]。 S_{FR}/S_{FB} 、 $\nu_0(FB)$ の変化点は $X \sim 0.1$ 付近である。また、疎水部の大きな 1-PrOH の水溶液では、EtOH 水溶液よりも小さな X で疎水性水和殻が崩壊すると予想されるが、1-PrOH 水溶液の S_{FR}/S_{FB} 、 $\nu_0(FB)$ は EtOH 水溶液よりも、小さい X で変化している。これらの事は、水が多い領域における S_{FR}/S_{FB} 、 $\nu_0(FB)$ の変化が、アルコール水溶液中疎水性水和殻の生成・崩壊を反映している可能性を示す。

EtOH 水溶液の場合、 $X < \sim 0.08$ まで S_{FR}/S_{FB} はほぼ一定だが、 $X > \sim 0.08$ では X の増加により急激に減少し始める。この事は、疎水性水和殻内では、バルクのアルコールモル分率によらず、溶媒の水素結合能力がほぼ一定であることを示す。また、 $\nu_0(FB)$ は $X \sim 0.1$ で極小値を示す。この事は、MO 分子内の局所的な電荷を安定化する溶媒の能力が、疎水性水和殻の崩壊に伴い変化する事を示唆する。

[1] R. L. Reeves 他, Can. J. Chem. **51**(1973) 628-635.

[2] N. Nishi 他, J. Phys. Chem. **99**(1995) 462-468.

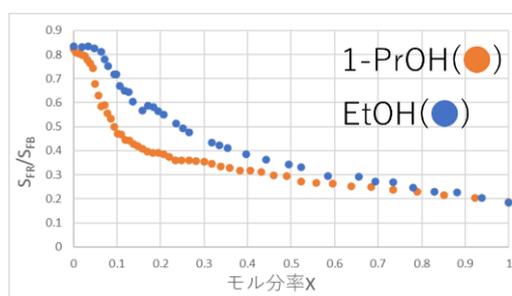


Fig.1 X dependence of molar ratio of Hydrogen bonding MO

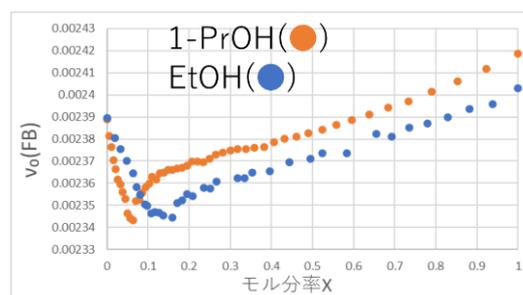


Fig.2 X dependence of peak absorption wavenumber $\nu_0(FB)$