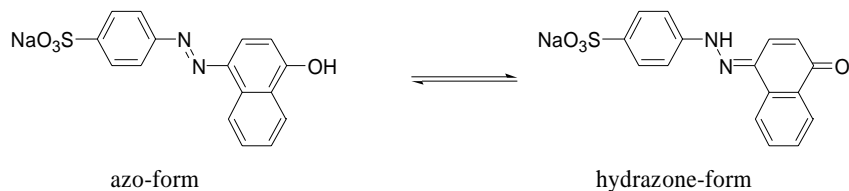
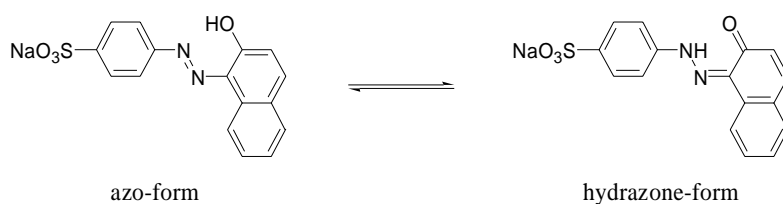


また、水素結合だけでなく水酸基の位置がオルソ位にあるかパラ位にあるかによる色調変化を見るのも興味もてる。



Orange I



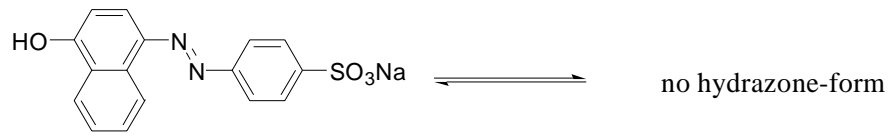
Orange II

図 2 オレンジ I と II の互変異性体

図 2 に示したようにオレンジ I とオレンジ II はアゾ体およびヒドラゾン体の互変異性体が存在するためアゾ体の吸収帯とヒドラゾン体の吸収帯をスペクトルチャートから見出し、存在比の検討を行うのも面白いかもしれない。同時にオレンジ II の場合はアゾ、ヒドラゾン体の存在比に及ぼす水素結合の影響もあるかもしれない？

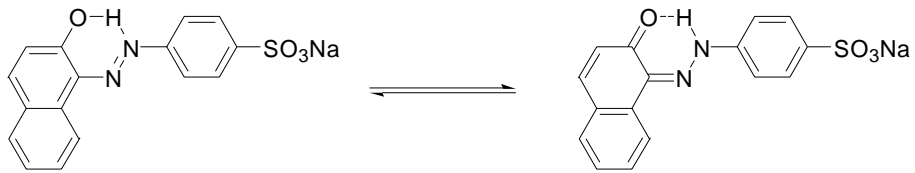
アゾ色素はメチルオレンジやメチルレッドなどの PH 指示薬からカラー写真用色素、食品色素、ジェットプリンタ用色素をはじめ化粧品にまで多用されている色素であるため、実験終了後アゾ色素使用の実態など調べてみるのも興味もたれるかもしれない。

アゾベンゼンについては *cis-trans* の異性体変化に伴う色調変化を、うまく情報の記録媒体として利用した光記録材料素子が、いろいろなところに利用されている。また我々はこのような機能を有する色素を「機能性色素」と命名し、エレクトロニクスとの連携により液晶をはじめ各種方面への利用を検討している。そのキーワードは光と色(色調)であり、色変化により情報を読み込んでいるわけである。その基礎になる色調を分光学的に検討して見るのも一興かもしれません。



Orange I
azo-form

$$\left(\begin{array}{l} \lambda_{\max} = 475.5 \text{ nm} \\ \epsilon_{\max} = 2.789 \times 10^4 \end{array} \right.$$

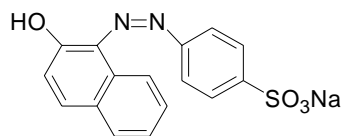


Orange II
azo-form

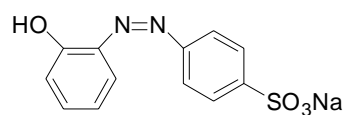
hydrazone-form

$$\left(\begin{array}{l} \lambda_{\max} = 484.5 \text{ nm} \\ \epsilon_{\max} = 1.896 \times 10^4 \end{array} \right.$$

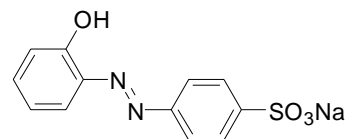
$$\left(\begin{array}{l} \lambda_{\max} = 525 \text{ nm} \\ \epsilon_{\max} = 1.68 \times 10^4 \end{array} \right.$$



cis-form
anstable



cis-azobenzene



trans-form

図3 Orange I と II の性質

Orange I ϵ_{\max} (分子吸光係数) 計算法: ランバートーベールの法則より

光学密度 (吸光度; 単位なし) = $\epsilon \times [\text{濃度; mol/l}] \times l$ (光路長: セルの幅; 1 cm)

$1.399 = \epsilon \times 1 \times 10^{-3} \times 1/20$ (1/20 に希釈のため) $\times 1 \text{ cm}$,

$\epsilon = 1.399 \div (1 \times 10^{-3} \times 1/20)$ $\epsilon = 1.399 \times 10^3 \times 20 = 2.798 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (または $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
これが分子吸光係数の単位: 染料の場合は色価 (色の濃さの程度を表すが、一般の分子では励起状態への遷移確率を示す)

Orange II には 525 nm (ショールダー) と 484.5 nm の二つのピークを持つ。これは図 3 に示したように 525 nm の吸収はヒドラゾン体の吸収で 484.5 nm の吸収はアゾ体の吸収を示す。

Orange I がヒドラゾン体の吸収を持たないのは図 3 に示したようにパラ位に水酸基を持っているため、Orange II のような水酸基とアゾ基による水素結合形成が不可能なためアゾ体のみでヒドラゾン体は存在しないため、1 ピークである。また、先に示したアゾベンゼンのようなシス・トランスの幾何異性体は図 3 の下に示したように、アゾベンゼンのようにベンゼン環ではなく、ナフタレン環のため図 3 に示したような立体障害が起こればシス体の形成は無理でトランス体のみが存在する。

また、Orange I と II のアゾ体の吸収波長を比較した場合 Orange II のほうが 10 nm 長波長シフト (これをレッドシフトと言う) している。この理由は図 3 に示したように Orange II の水酸基とアゾ基が 6 員環水素結合を形成し安定化している。そのため励起エネルギーは分子の安定化により小さくなる。 $E = h \nu = h c / \lambda$; E はエネルギー、 h はプランクの定数、 ν は振動数、 c は光速、 λ は波長 (nm)。水素結合形成により E がちいさくなることは振動数が少なくなることであり、光速は一定だから波長 λ が大きくなる。つまり長波長シフトするわけである。この長波長シフトによっても Orange II は水素結合している証拠となる。すべて分子は分子間および分子内水素結合形成により長波長シフトする。このシフトを確認することは分子間 (内) 水素結合形成の確認実験となる。

Orange I と II は互いに水酸基の位置が異なる位置異性体であるが、水素結合形成能力により波長のシフト、2 ピークの出現など異なる現象が起これり、その現象は紫外・可視分光光度計により確認できる。このように分子の形態変化は分光光度計を使って追求するのが簡単であるし、種々の情報を吸収ピークの形状、吸収波長は教えてくれる。

また、Orange II の吸光度が Orange I に比べて低いのはアゾ体にヒドラゾン体が平衡状態で混在するために、低いことが予期される。そのため、正確な Orange II のアゾ体の分子吸光係数は出ないが、アゾ体のみが存在する Orange I とほとんど同じとすると、 $1.896 / 2.789 \times 100 = 67.98$, 約 68% のアゾ体と 32% のヒドラゾン体が室温 10°C 水溶液中では混在していることが予期されるのかもしれない?