

ナフトールグリーン B 水溶液の日光吸収特性

小林優子・鈴木恒夫*

Sunbeams Absorption of Naphthol Green B Aqueous Solution

Yuko KOBAYASHI and Tsuneo SUZUKI*

Abstract: The light energy conversion of Naphthol Green B aqueous solution was examined by measuring the temperature elevation of the solution and ultraviolet and visible absorption spectra.

The temperature of Naphthol Green B solution under the sunbeam was higher than that of distilled water and other dyestuff solutions. The largest temperature difference between Naphthol Green B solution and distilled water was 10.7°C at 10⁻²mol/l.

After two weeks exposing of the Naphthol Green B solutions under the sun, the green colour of the solution were turned to yellowish green. The absorption band of Naphthol Green B solution decreased and shifted to shorter wavelength at 710nm. At the same time, the shoulder absorption of 360nm to 380nm formed a new peak, and the absorbance at 380nm increased. This is considered to be based on the breaking of the complex structure and the tautomerism of free ligand. But the temperature elevation of Naphthol Green B solution was higher than that of distilled water even under this condition.

When the pH values and temperatures of Naphthol Green B solutions were changed, the absorption spectra at 380nm based on the tautomerism of ligand and at 710nm based on the Fe(III) complex structure were not changed.

1. 緒言

石油、ガス、太陽などのエネルギー資源を生活の中で有効に利用するため、多くの研究がなされている。中でも太陽エネルギーは、無公害で、しかも量的に豊富であるという利点、さらにこれからの開発によって低コストエネルギーとしての無限の可能性があるので、クローズアップされている¹⁻³⁾。

身近なところでは、太陽エネルギーを利用した太陽熱冷暖房システムが知られている。このシステムは、太陽の熱エネルギーを集積し、蓄熱器にためて、ヒートポンプで給湯、冷暖房のエネルギー源として利用しているものである。

また、太陽の光エネルギーを集光したものが太陽電池である。シリコン半導体の光起電力効果を利用し、太陽エネルギーを電気エネルギーに変換する装置である。シリコン太陽電池は、電卓などから大規模発電まで幅広い範囲で既に実用化されている^{2,3)}。

このように太陽エネルギーを変換したエネルギー

*〒380 長野市三輪8-49-7 長野県短期大学

*Nagano Prefectural College, 49-7 Miwa 8-chome, Nagano 380, Japan.

ー(光→熱・光→電気・光→音など)の実用化が進んでいる⁴⁾。しかし、他のエネルギー、例えば、石油・石炭・原子力に比べ、エネルギー変換効率の低さ、加えてコスト高などの問題点も残されている。

太陽エネルギーを効率よく変換するために、有望な系として、有機化合物の原子価異性系が検討されている^{5,6)}。ノルボルナジエンマクロワドリシクラン光異性化系は、その代表的なものである。ノルボルナジエンマクロワドリシクラン光異性化系は高歪み構造をなし、光吸収により大きな蓄熱能をもつ。また増感剤により、より長波長領域での光吸収が可能である。

この原子価異性系と同じ構造を分子中にもつナフトールグリーン B が、太陽の可視・赤外光線を広い範囲で吸収することが知られている⁷⁾。ナフトールグリーン B は、1-ニトロソ-2-ナフトールと Fe との錯体構造をなしており、高歪み構造と同様に太陽光利用への可能性があると思われるが、金属錯体系での太陽エネルギー吸収について検討された例は少ない。そこで本実験では、このナフトールグリーン B の日光の吸収特性について検討をおこなった。

2. 実験

(1) ナフトールグリーン B 水溶液の温度変化

ナフトールグリーン B が日光を吸収することでその水溶液がどのくらいの温度上昇を示すか、蒸留水及び染料の水溶液と比較した。調製液は、日光が均等に当たるようにセットし、30分おきに KONA KADEC-UN 8 を用いて温度を測定した。ナフトールグリーン B は、和光の特級試薬を精製せずにそのまま用いた。実験は1月から6月におこなったものである。

(1)-1 温度の日変化

ナフトールグリーン B 水溶液の温度変化を蒸留水のみの場合と比較・検討した。希薄な水溶液

でも日光を吸収することから、染料濃度を 10^{-5} mol/l とした。また実験が冬期期間ということもあり、氷点下を想定して染料にエチレングリコールを混合した系についても検討した。

- | | | |
|---|-------------|-----------------|
| A | ナフトールグリーン B | 10^{-5} mol/l |
| B | エチレングリコール | 30wt % |
| C | A と B の混合液 | |
| D | イオン交換蒸留水 | |

(1)-2 濃度の違いによる温度への影響

ナフトールグリーン B の濃度を変え、水溶液の温度変化の濃度依存性について検討した。染料濃度を、 10^{-6} mol/l, 10^{-5} mol/l, 10^{-4} mol/l, 10^{-3} mol/l, 10^{-2} mol/l とし溶液はイオン交換蒸留水で作成した。測定方法は上記と同様である。

(1)-3 他色系の染料水溶液との温度比較

ナフトールグリーン B と他色の染料と温度変化を比較した。用いた染料は、一般的な植物繊維染色用の直接染料(田中直染料店)である。濃度は 10^{-5} mol/l になるようにイオン交換蒸留水で調製した。

- | | | |
|----|------------------------|--------------------------|
| 1) | Sirius Red 4B | 1×10^{-5} mol/l |
| 2) | Sirius Supra Blue FBGL | 1×10^{-5} mol/l |
| 3) | Sirius Supra Green BB | 1×10^{-5} mol/l |
| 4) | Sirius Black L | 1×10^{-5} mol/l |
| 5) | ナフトールグリーン B | 1×10^{-5} mol/l |
| 6) | イオン交換蒸留水 | |

以上、6種類の試料溶液について、実験(1)-1, (1)-2 と同様に温度変化を測定した。

(2) ナフトールグリーン B の構造と日光吸収

(2)-1 吸収スペクトルの経時変化

日光の照射によるナフトールグリーン B の構造の変化を、水溶液の紫外・可視吸収スペクトルを測定し検討した。実験(1)-1 で作成した4溶液と同様の溶液を用いて日光にあて、それぞれの溶液の1週間毎の吸収スペクトルの経時変化を測定した。紫外・可視吸収スペクトルの測定には、日

立228A 分光光度計を用いた。

(2)-2 染料溶液の pH 変化による吸収スペクトルへの影響

ナフトールグリーン B 水溶液の pH を変化させ、構造への影響を観察した。pH 調製後、直ちに室温で測定した。

ナフトールグリーン B 水溶液の濃度は、日光吸収による温度変化と比較するために 10^{-5} mol/l とした。pH は、酢酸と水酸化ナトリウムを用いて pH 2~11 の 10 種類を調製し、それぞれの UV スペクトルを測定した。pH 測定には、東亜 HM-18ET を使用した。

(2)-3 染料溶液の温度変化による吸収スペクトルへの影響

各温度におけるナフトールグリーン B の構造をそれぞれの吸収スペクトルから比較した。温度は $10 \pm 1^\circ\text{C}$, $20 \pm 1^\circ\text{C}$, $30 \pm 1^\circ\text{C}$, $40 \pm 1^\circ\text{C}$ に設定し、228A 分光光度計に COOLNICS MODEL CRT-220 を接続して制御した。あらかじめ試料溶液を恒温槽中で設定温度に保ち、分光光度計にセットし、溶液の温度が安定してから測定をおこなった。ナフトールグリーン B の濃度は 10^{-5} mol/l とし、pH は、実験(2)-2 と同様に pH 2~11 まで変化させて、それぞれの pH における各温度の吸収スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

ナフトールグリーン B と配位子の吸収スペクトルと構造式を Fig. 1 に示した。ナフトールグリーン B は 1-ニトロソ-2-ナフトール-6-スルホン酸と Fe との錯体をなしている。そして配位子の 1-ニトロソ-2-ナフトールは、ニトロソ基と OH 基の間で互変異性を示す。この吸収は、380nm であり、また Fe 錯体の吸収が 710nm に位置する。

(1) ナフトールグリーン B 水溶液の日光吸収性

ナフトールグリーン B 10^{-5} mol/l 水溶液と蒸留水の場合の日光吸収による温度変化の様子を Fig. 2 に示した。午前10時から午後4時までの温度変化をみると、気温上昇とともにそれぞれの水温も上昇するが、ナフトールグリーン B 水溶液は、蒸留水よりも高い温度上昇を示し、またエチレングリコールを含む水溶液は、そのみでは蒸留水との温度差はさほどみられないが、ナフトールグリーン B と混合することで高い温度を示すことがわかった。

次に Fig. 3 は、ナフトールグリーン B の濃度を、 10^{-6} mol/l, 10^{-5} mol/l, 10^{-4} mol/l, 10^{-3} mol/l, 10^{-2} mol/l と変えたときの温度変化の様子を示している。

高濃度になるにつれて、蒸留水との温度差は大きくなった。特に 10^{-2} mol/l 濃度において、午後2時の時に蒸留水よりも 10.7°C 高い温度が測定された。また、 10^{-4} mol/l 以上の濃度では蒸留水との温度差はほぼ一定の値を示し、染料濃度にさほど依存しなくなることがわかった。

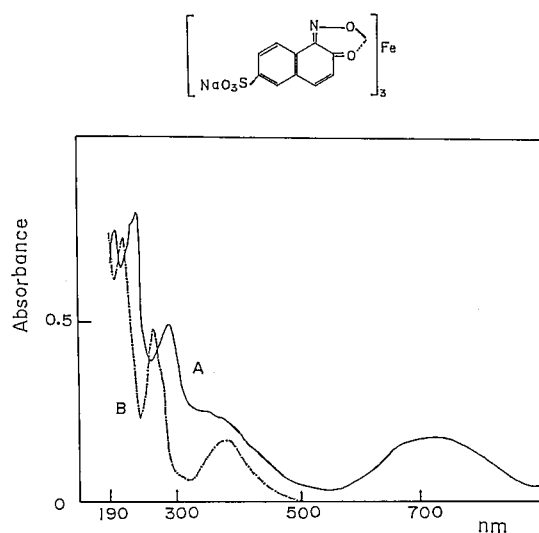


Fig. 1. UV spectra and structures of Naphthol Green B and its ligand.

A : [Naphthol Green B] = 1×10^{-5} mol/l

B : [1-Nitroso-2-naphthol] = 3×10^{-5} mol/l

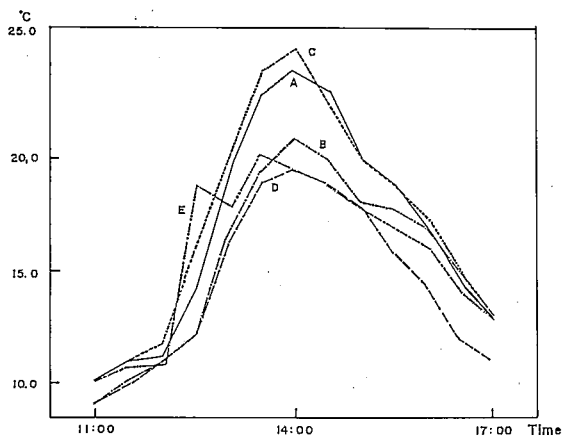


Fig. 2. Temperature change under the sun of Naphthol Green B aqueous solution and other solutions.
 A : [Naphthol Green B] = 1×10^{-5} mol/l
 B : $[(\text{CH}_2\text{OH})_2] = 30\text{wt} \%$ C : mixed solution (A+B)
 D : distilled water E : atmospheric temperature

ナフトールグリーン B 以外の他色の染料溶液における温度変化の結果を Fig. 4 に示した。

ナフトールグリーン B の他に、緑、青、赤、黒系の 4 種類の染料を使用した。ナフトールグリーン B 水溶液は、同濃度の他の染料水溶液よりも高い温度に達することがわかった。一般的に、黒系の染料溶液が一番高い温度上昇を示すと思われたが、緑、黒系の直接染料が似たような温度上昇を示し、さらにそれら以上にナフトールグリーン B の温度上昇が高かった。

以上の結果から、ナフトールグリーン B 水溶液は希薄な濃度でも光エネルギーの吸収性がよいことが確認できた。また、蒸留水や他の染料溶液と比較しても日光吸収性が高いことがわかった。

(2) 紫外・可視吸収スペクトルの経時変化

ナフトールグリーン B 水溶液の高い日光吸収性が確認できたことから、水溶液中の染料分子の構造と光エネルギーの吸収との関連を紫外・可視吸収スペクトルより検討した。

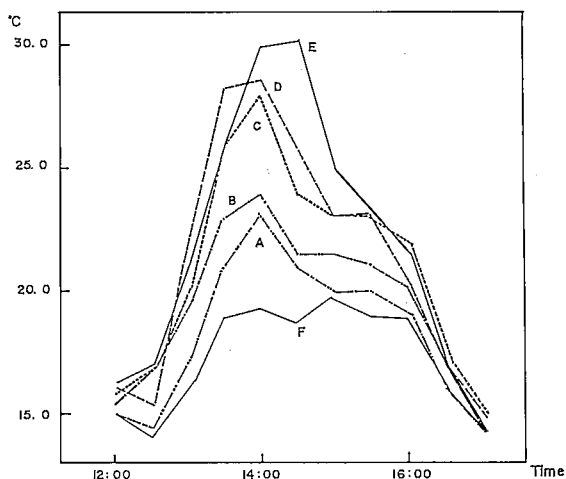


Fig. 3. Relationships between the concentration of Naphthol Green B and temperature of its aqueous solution.
 [A] = 1×10^{-6} mol/l [B] = 1×10^{-5} mol/l
 [C] = 1×10^{-4} mol/l [D] = 1×10^{-3} mol/l
 [E] = 1×10^{-2} mol/l F : distilled water

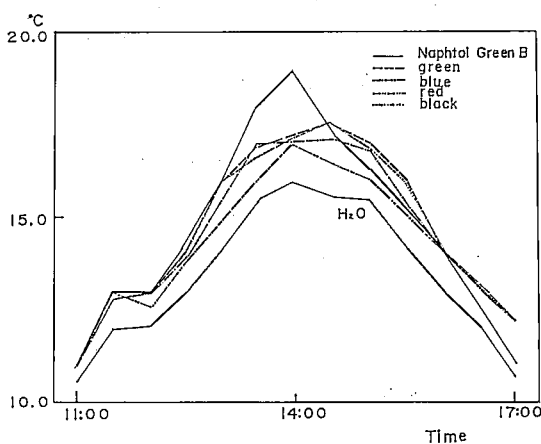


Fig. 4. Temperature change of Naphthol Green B solution and other dyestuff solutions.
 concentration of dyestuff: 1×10^{-5} mol/l

ナフトールグリーン B 水溶液の調製直後から日光照射下 1 週間後、4 週間後、6 週間後の吸収スペクトルの経日変化を Fig. 5 に示した。

調製直後の水溶液は、232nm、282nm、710nm、そして 320~500nm までの吸収ピークを示す。吸収曲線は、時間経過とともに、300nm 以下で吸光度の増加、710nm の吸光度の低下、そして、

380nm の新しいピークの形成を示した。2 週間経過後、染料水溶液の緑から黄緑への変色が観察された。それとともにスペクトルは380nm のピークの増加と710nm で吸光度の低下とを示した。710nm 付近の吸収は、ナフトールグリーン B の Fe 錯体に基づく吸収であり、380nm は、配位子の吸収であることから、Fe 錯体が崩れはじめたために水溶液の変色がみられたと思われる。またこの時の温度は、調製直後とあまり変化がなかったことからフリーの配位子の互変異性に基づく温度上昇であることが予想される。

染料にエチレングリコールを混合した水溶液の吸収スペクトルを Fig. 6 に示した。

ナフトールグリーン B のみの場合と比べ、エチレングリコールの添加により、数 nm 長短波長側にシフトしたスペクトルを示した。時間が経過するにつれ、300nm 以下での吸光度の増加、385 nm のピーク形成に至る挙動は染料のみの場合とほぼ同じ結果であった。また2ヶ月以上経過すると混合液の色が無色となり、日光吸収による温度変化が蒸留水と同等までに低下した。これは、エ

チレングリコールがナフトールグリーン B の分解を促すためと思われる。

(3) 温度と pH の紫外・可視スペクトルへの影響
ナフトールグリーン B の紫外・可視吸収スペクトルの経時変化が380nm および710nm の波長にみられることから、日光吸収性が錯体構造や配位子の互変異性と関係していることが示唆された。そこで、ナフトールグリーン B 水溶液の温度および pH を変化させ、各々の吸収スペクトルにより検討をおこなった。

Fig. 7 は、水溶液の pH を変化させたもので、水溶液調製後直ちに室温で測定した。

pH 2 において吸光度の若干の低下がみられたが、他は、大きな変化はみられなかった。しかし pH 3 以下の領域で、測定後の水溶液は1日経過すると色の退色がみられた。pH 調製後24時間経過してからの UV スペクトルは、710nm のピークが消失しており、pH 3 以下では、ナフトールグリーン B の錯体構造は壊れていることを示している。

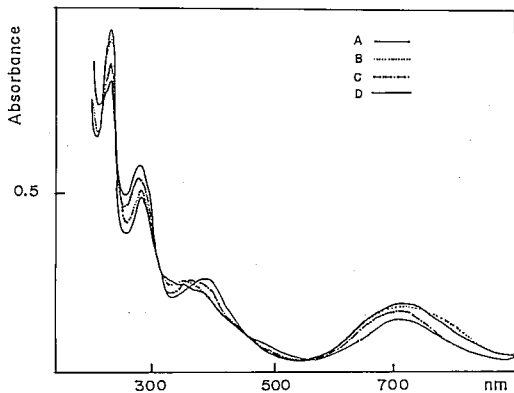


Fig. 5. Changes with the passage days of UV spectra of Naphthol Green B aqueous solution.

[Naphthol Green B] = 1×10^{-5} mol/l

A : just after preparing B : after a week
C : after four weeks D : after six weeks

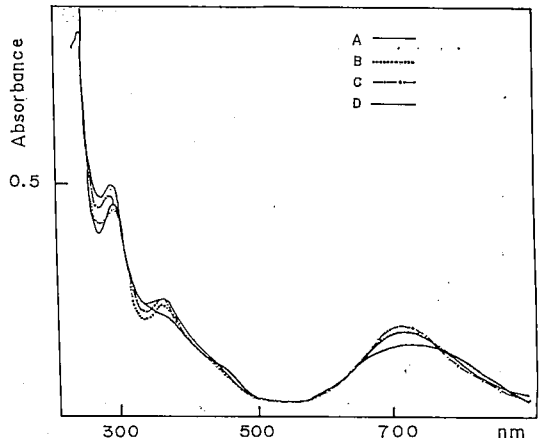


Fig. 6. Changes with the passage days of UV spectra of mixed solution of Naphthol Green B and $(\text{CH}_2\text{OH})_2$.

A : just after preparing B : after a week
C : after four weeks D : after six weeks

Fig. 8 にナフトールグリーン B とその配位子である 1-ニトロソ-2-ナフトールの pH 滴定の結果を示した。

滴定曲線から pH 4 から pH 4.3 付近でプロトンの放出がみられる。この結果から、pH 4 以下では、錯体構造が不安定となり、同時に 710nm における吸光度の低下が予想される。しかし Fig. 7 に示したスペクトルは、pH 2 においても 710 nm の吸光度の低下はさほど大きくなく錯体構造が維持されていることを示しているが、これはナフトールグリーン B の錯体構造が配位子：Fe = 3 : 1 でかなりリジットな構造であるため、錯体構造の崩壊に時間がかかり、調製直後の UV 測定中は錯体構造が維持されていたためと思われる。

次に温度を変えて、各々の温度における pH 変化の影響について検討した。Fig. 9, Fig. 10 の曲線は、温度が $10 \pm 1^\circ\text{C}$ および $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の条件で水溶液の pH を変化させたものである。

pH を変化させてもナフトールグリーン B の吸収スペクトルはほとんど変化しない。また、Fig. 11, Fig. 12 は、 $30 \pm 1^\circ\text{C}$, $40 \pm 1^\circ\text{C}$ で同様に pH を 2 ~ 11 まで変化させた場合の紫外・可視吸収ス

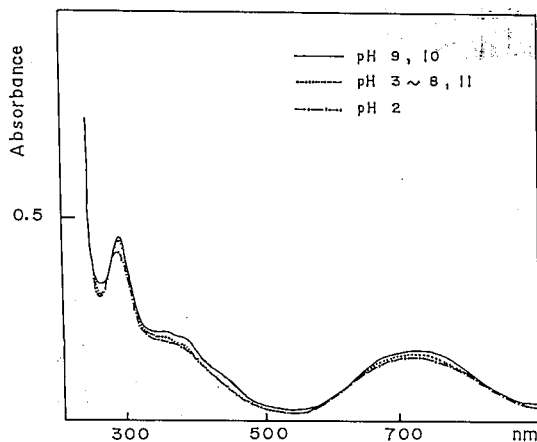


Fig. 7. Relationships between pHs and UV spectra of Naphthol Green B aqueous solution at room temperature.
[Naphthol Green B] = 1×10^{-5} mol/l

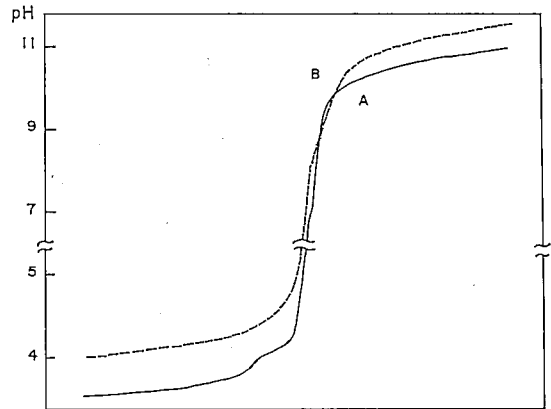


Fig. 8. Titration curves of Naphthol Green B and 1-Nitroso-2-naphthol.
A : [Naphthol Green B] = 1×10^{-5} mol/l
B : [1-Nitroso-2-naphthol] = 3×10^{-5} mol/l

ペクトルであるが、pH 2 において吸光度の低下と色の退色がみられたが、それ以外は温度を上昇させてもスペクトルの変化は現れなかった。

30°C , 40°C における pH 2 のスペクトルの変化が 10°C , 20°C のそれよりも大きく観察されたのは、恒温槽で設定温度に保つために調製から測定まで時間がかかったことと、加熱により pH 2 で錯体構造の崩壊が促進され吸光度の低下があらわれたものと考えられる。

(4) 光エネルギー吸収による温度上昇メカニズム

実験(1)-3 で直接染料との温度上昇を比較した結果、染料により温度上昇に違いがみられた。これは、同量の光エネルギーを染料溶液に照射しても、染料の分子構造の違いから光量子収率が異なるためである。直接染料の構造を Fig. 13 に示した。

本実験から、ナフトールグリーン水溶液は、他の染料に比べ効率よく太陽エネルギーを吸収し、かなり高い水温を示すことがわかった。Fe 錯体構造と配位子の互変異性に基づく光量子収率が他の染料に比べ高いことが示唆された。そしてこれはナフトールグリーン B の Fe (III) 錯体構造に

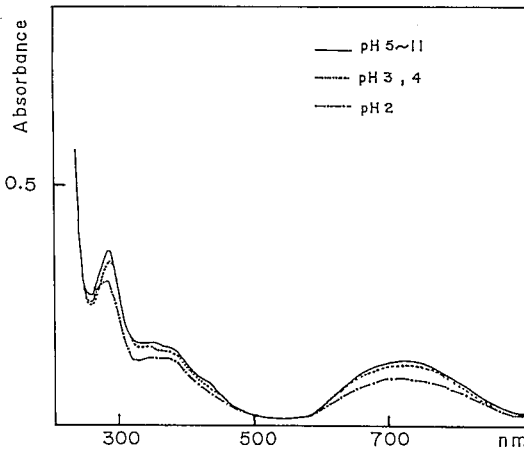


Fig. 9. Changes with pH values of UV spectra of Naphthol Green B aqueous solutions at 10 ± 1 °C.
pH: 2~11 (CH₃COOH, NaOH)
[Naphthol Green B] = 1 × 10⁻⁵ mol/l

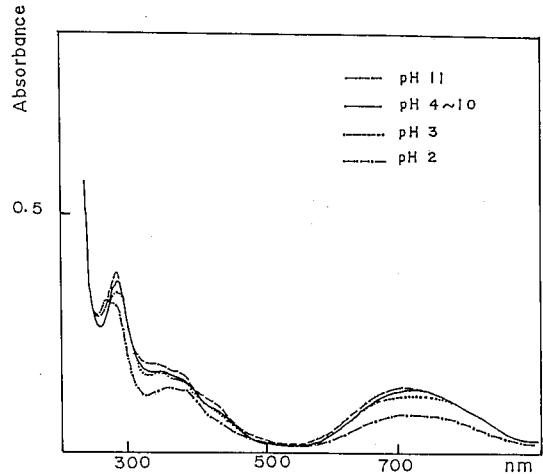


Fig. 11. Changes with pH values of UV spectra of Naphthol Green B aqueous solutions at 30 ± 1 °C.
pH: 2~11 (CH₃COOH, NaOH)
[Naphthol Green B] = 1 × 10⁻⁵ mol/l

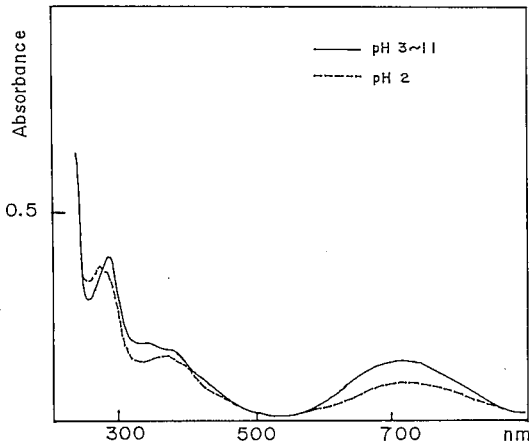


Fig. 10. Changes with pH values of UV spectra of Naphthol Green B aqueous solutions at 20 ± 1 °C.
pH: 2~11 (CH₃COOH, NaOH)
[Naphthol Green B] = 1 × 10⁻⁵ mol/l

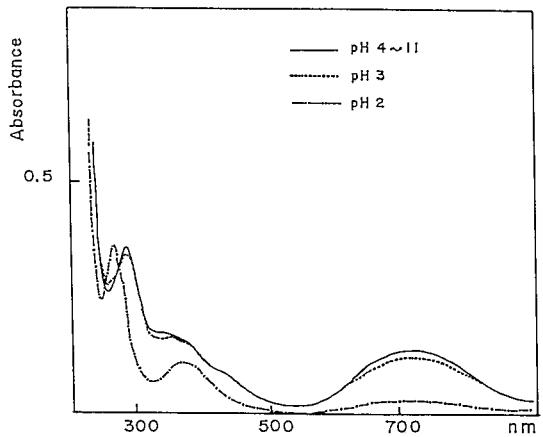
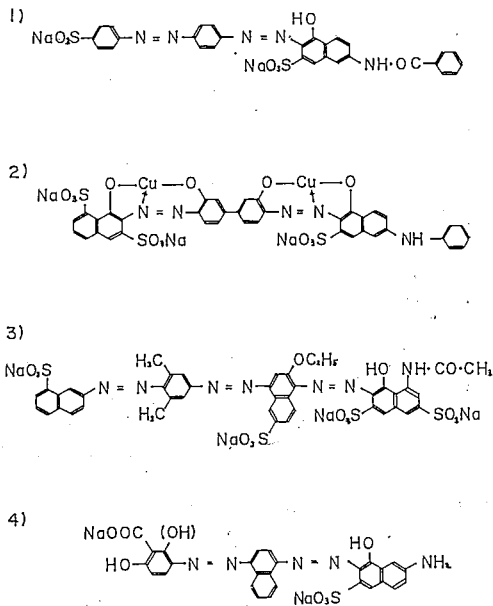


Fig. 12. Changes with pH values of UV spectra of Naphthol Green B aqueous solutions at 40 ± 1 °C.
pH: 2~11 (CH₃COOH, NaOH)
[Naphthol Green B] = 1 × 10⁻⁵ mol/l

おける電子移動や配位子の互変異性に基づく構造の再構築等によりその構造にひずみが生じ、その結果再び安定な構造にもどる際のエネルギーが熱エネルギーとして放出されるため水温を上昇させるのではないかと考えられる。

今後、人工的な光源として紫外線ランプ等をもちいて、光量や照射時間と構造変化との関係について定量的な検討をする必要があると思われる。

また、今回は水溶液の太陽熱吸収に限定し、紫外・可視吸収スペクトルを中心に検討したが、さ



- Preprints, Japan, Vol. 39, No. 3, 512 (1990)
 7) 坂口武一, 上野景平: 金属キレート [III], 南江堂, 東京, 85 (1971)

Fig. 13. Structures of Sirius Colours.

- 1) Sirius Red 4B 2) Sirius Supra Blue FBGL
 3) Sirius Supra Green BB 4) Sirius Black L

らに個体系での蓄熱性や量子収率についても検討したいと考えている。

本実験をおこなうにあたり, 協力していただいた化学ゼミの熊木裕子さん, 下原恵さんに感謝いたします。

なお, 本研究は, 平成5年度繊維学会年次大会において発表した。

参考文献

- 1) エネメイト・クラブ, 原子力工学試験センター, Vol. 5 (1991)
- 2) 先端材料応用事典, ㈱産業調査会事典出版センター, 東京, 514~518, 706 (1990)
- 3) 松村勝夫: 情報知識 imidas 1993, 集英社, 東京, 460, 486 (1993)
- 4) 高分子学会: 高分子新素材便覧, 丸善, 東京, 178~187 (1989)
- 5) 高分子学会, 高分子錯体研究会: 光エネルギー変換, 学会出版センター, 東京, 245 (1983)
- 6) 西久保忠臣, 川島辰雄, 渡辺貞行: Polymer