

メチルオレンジの酸塩基平衡とアンモニウム-アゾニウム互変異性

野口大介*

Methyl Orange in Acid-Base Equilibria and Ammonium-Azonium Tautomerism

by

Daisuke NOGUCHI*

Methyl Orange (MO), one of the water-soluble azo dyes, is well-known as pH indicator extensively used in secondary schools and post-secondary education institutions of chemistry. Besides, azo compounds are applied widely in imaging industries including the textile, paper, printing, and food industries. In the present study, researches on the chemical structures of MO, the positions H^+ attaches in MO appear to be unclear, are described historically, dealt with acid-base reaction, ammonium-azonium tautomerism in acidic aqueous solutions by means of UV-Vis spectroscopy. Furthermore, problems in the textbooks of analytical chemistry due to misunderstanding the difference between resonance theory and tautomerism are pointed out for precise learning the structures of MO and its protonated species in an aqueous solution. X-ray crystal structures of MO are shown to support teaching students of chemistry too.

Key words: acid-base indicator, chromism, colorimetry, sulfonate dyes, UV-Vis spectroscopy.

1. はじめに

メチルオレンジ (Fig. 1) は、フェノールフタレインと共に、色の変化によって水溶液の液性を視覚的に知るための代表的な酸塩基指示薬として、中和滴定の終点を観察するのに用いられているアゾ染料である¹⁾。ここで、 $(CH_3)_2N-$ は *N,N*-ジメチルアミノ基、 $-SO_3^-$ はスルホ基、 $-N=N-$ はアゾ基と呼ばれる官能基である。メチルオレンジが、強酸性で赤色、おおむね pH 4 以上で黄色を呈するときの構造変化を Fig. 2 に示す²⁾。

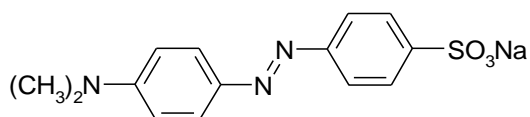
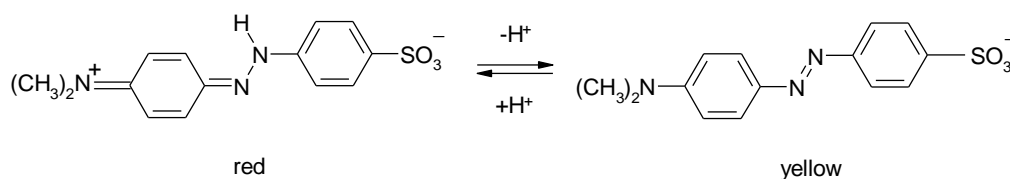


Fig. 1 メチルオレンジの化学構造.

メチルオレンジは酸塩基指示薬として中等・高等教育機関で学習されるのに加えて、化学教育における新たな教材開発のための素材などとして活用されてきた^{3)~13)}。また、アゾ染料は工業的に様々な用途(繊維, 紙, 印刷, 食品工業などのイメージング産業)にも幅広く応用される¹⁴⁾。ではメチルオレンジの化学構造は、どのようにして明らかとされてきたのだろうか。

本稿では、化学の学習者がより深く学ぶ助けとなるように、アゾ染料, 特にメチルオレンジ (4'-ジメチルアミノアゾベンゼン-4-スルホン酸ナトリウム; MO) を中心に、これまで明らかとされていることを、今日から見れば少々古い時代の歴史的な文献にもさかのぼりつつ、これまでの研究の歩みを辿りながら、最近の分析化学の教科書における記述も確認していこう。

Fig. 2 現代の標準的な教科書に記述されている水溶液の pH 変化によるメチルオレンジの構造変化²⁾。

令和3年12月 1日受理 (Accepted 01 December 2021)

* 長崎大学大学院工学研究科教育研究支援部 (Div. Educ. Res. Supp., Grad. Sch. Engrg., Nagasaki Univ., Jpn.)

2. メチルオレンジのアンモニウム型とアゾニウム型

今から 80 年ほど前の 1940 年に発行されたアメリカ化学会誌 *Journal of Chemical Education* には、「PHENOLPHTHALEIN and METHYL ORANGE」と題された論文¹⁵⁾が掲載されており、当時の人々のメチルオレンジに対する理解を伺い知ることができる。それによると、『Various authors are not in agreement on the action of the common indicators. In discussing methyl orange Willard and Furman (16) put the hydrogen on the dimethyl nitrogen, while Kolthoff and Sandell (17) place it, in the red form, on the azo group. 一般的な指示薬の作用については、さまざまな著者が一致していない。メチルオレンジについて議論する際、赤色型において、Willard と Furman (16) は水素をジメチルアミノ基の窒素原子上に置き、Kolthoff と Sandell (17) はアゾ基の窒素原子上に置く〔訳注：文献番号(16,17)は筆者により改変した〕』とある。つまり、当時は、メチルオレンジをプロトン化した際に生成する赤色型の化学種には、ジメチルアミノ基がプロトン化されたアンモニウムイオン H^+MO^- (am) (Fig. 3) と、アゾ基がプロトン化されたアゾニウムイオン H^+MO^- (az1) (Fig. 4) の 2 つが推定されており、研究者らの間で、どちらが適切かについての意見が一致していなかったことになる。

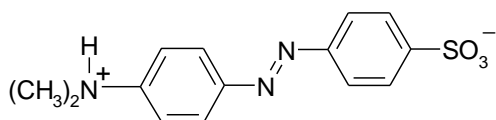


Fig. 3 メチルオレンジのアンモニウムイオン H^+MO^- (am).

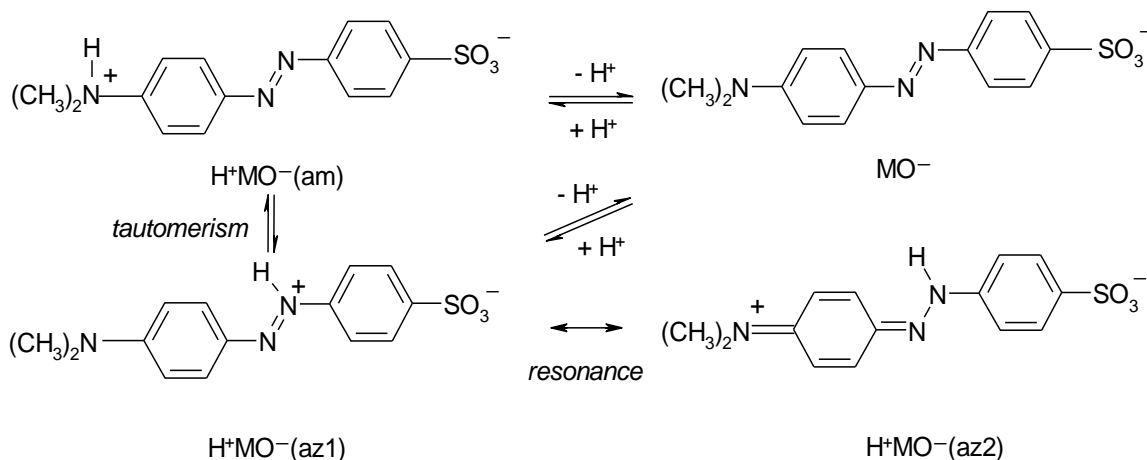


Fig. 5 メチルオレンジからナトリウムイオンが解離した黄色型メチルオレンジアニオン (MO^-)、メチルオレンジプロトン化体の双性イオン（赤色型アンモニウムイオンのメチルオレンジ H^+MO^- (am)とアゾニウムイオン H^+MO^- (az1)）の互変異性（平衡）、およびアゾニウム H^+MO^- (az1)とキノンジイミニウム H^+MO^- (az2)との共鳴。

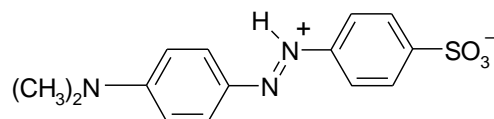


Fig. 4 メチルオレンジのアゾニウムイオン H^+MO^- (az1).

今日の定性的な観点からは、ジメチルアミノ基は第三級アミンであり、2 つのメチル基およびベンゼン環による立体障害によりプロトン化されにくく、加えてこの場合は芳香環に直結したアミノ基であるため、アミノ基の窒素原子上の非共有電子対が芳香環部分と相互作用して非局在化することにより、塩基性はさらに弱まることから、赤色型メチルオレンジがアンモニウムイオンとして存在することはあまりないのでは、と考えられるだろう。このことは、アンモニウムイオンとして存在することが全くない、という意味ではなく、アンモニウム・アゾニウム互変異性の化学平衡の状態において、アンモニウムイオン側よりもアゾニウムイオン側に平衡が偏っている、ということの意味している。なお、Fig. 4 のアゾニウムイオンは、Fig. 2 の左に示されているキノンジイミニウムイオンとの間で共鳴していることが文献¹⁵⁾に（化学平衡を表す矢印を誤って用いて）表記されていることを付言する。メチルオレンジに関するここまでの記述を、Fig. 5 にまとめる。

アゾニウムイオンとキノンジイミニウムイオンにおいて水素イオンがアゾ基に結合する場合、いずれもスルホ基側の窒素原子上に結合する化学構造で表記されており、ジメチルアミノ基がある側のアゾ基窒素原子上に結合した化学構造 (Fig. 6) では表記されていない。

なお、その理由については、付録で後述する。

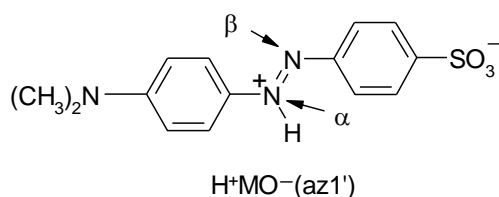


Fig. 6 ジメチルアミノ基側のアゾ基の窒素原子上にプロトンが結合したアゾニウムイオン $\text{H}^+\text{MO}^-(\text{az1}')$.

その後の 1973 年に公刊された論文¹⁸⁾には、『It is concluded that existing evidence does not allow an unequivocal assignment of the sites of protonation of these and related molecules. 既存の証拠ではこれらの分子や関連する分子〔訳注：メチルオレンジおよびその類縁体のこと〕のプロトン化部位を明確に割り当てることはできないと結論づけられる』とあり、比較的長い間にわたり、メチルオレンジを酸性にしてプロトン化される部位を確定するには至らなかった経緯が伺われる。

3. アンモニウム・アゾニウム互変異性 (微視的平衡)

次に、アミノ基を有するアゾ色素におけるアンモニウム・アゾニウム互変異性に関する研究論文^{19)~23)}を調査した。比較的最近の文献(Nero et al. 2005)は、『The interested reader can find an extensive discussion of the microscopic equilibria between the different MO structures in Ref. 19. 異なる MO 構造間の微視的平衡については、文献 19 に詳しい考察があり、興味のある読者は見つけることができる』として文献¹⁹⁾(Tawarah & Abu-Shamleh 1991)を紹介している²³⁾。以下、文献¹⁹⁾の内容を概観していこう。

メチルオレンジとメチルイエローの吸収スペクトルが、25°Cのアルカリ性、酸性および強酸性の水溶液中で測定され(以降、メチルイエローについての内容は省略する)、メチルオレンジのモル濃度 $1.857 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ の UV-Vis 吸収スペクトルが示された (Table 1)。pH を下げていくと、アゾニウム互変異性体(アゾニウムイオン $\text{H}^+\text{MO}^-(\text{az1})$ とキノンジイミニウムイオン $\text{H}^+\text{MO}^-(\text{az2})$ の共鳴混成体)、加えてアンモニウム互変異性体 $\text{H}^+\text{MO}^-(\text{am})$ に由来する吸収バンド²⁷⁾が観測された。このとき、等吸収点は 2 つ観測された。470 nm の等吸収点は MO^- と $\text{H}^+\text{MO}^-(\text{az})$ の見かけの酸塩基平衡を表しており、344 nm の等吸収点は $\text{H}^+\text{MO}^-(\text{az})$ と $\text{H}^+\text{MO}^-(\text{am})$ の互変異性平衡(このときの平衡定数を K_t とする)を表しているものと考えられている。

Table 1 メチルオレンジ水溶液の吸収極大 (nm)¹⁹⁾. * $\text{H}^+\text{MO}^-(\text{az})$ のうち、 α -窒素のプロトン化体 (Fig. 6 に示されている化学種 $\text{H}^+\text{MO}^-(\text{az1}')$) は、文献²⁶⁾に基づき無視されている。

	absorption maxima / nm	Ref
MO^-	466	19)
	463	24)
	462	25)
$\text{H}^+\text{MO}^-(\text{az})$	508	19)*
$\text{H}^+\text{MO}^-(\text{am})$	316	19)

メチルオレンジ水溶液の吸収スペクトルは、塩酸が $0.032\text{-}0.46 \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲では、塩酸濃度に対して変化しなかったが、塩酸濃度が 0.46 mol dm^{-3} 以上になると、アゾニウムイオンに由来する吸収バンドの強度が増大するとともに、アンモニウムイオンに由来する吸収バンドの強度は減少した。Table 2 に、メチルオレンジの塩酸水溶液における K_t を示す。

Table 2 メチルオレンジの塩酸中における K_t ¹⁹⁾ .

[HCl] / mol dm^{-3}	$K_t = [\text{H}^+\text{MO}^-(\text{az})]/[\text{H}^+\text{MO}^-(\text{am})]$
0.46	3.75
1.03	4.03
2.25	4.94
5.75	13.3

加えて、硫酸水溶液(約 85%) 中でのメチルオレンジの UV-Vis 吸収スペクトル測定も行われた。このとき、2 つの互変異性体の吸収バンドの強度は減少し、約 410 nm に新たなバンドが観測された。これは、 MO^- がジプロトン化された化学種、あるいは 3 つ目のプロトンが $-\text{SO}_3^-$ 基に結合してトリプロトン化された化学種によるものと推測されている (Fig. 7)。

引き続き、テトラクロロメタン CCl_4 による抽出実験が行われた。モノプロトン化されたメチルオレンジは CCl_4 では抽出されなかった。このことはモノプロトン化されたメチルオレンジは非イオン化分子ではなく双性イオンであることを示唆しているのかもしれない。

最終的に、Tawarah & Abu-Shamleh (1991)による各 pH におけるメチルオレンジ水溶液の UV-Vis 吸収スペクトル測定から導かれた平衡定数の値を Table 3 に、あわせて各化学種の間を Fig. 8 にまとめた¹⁹⁾。

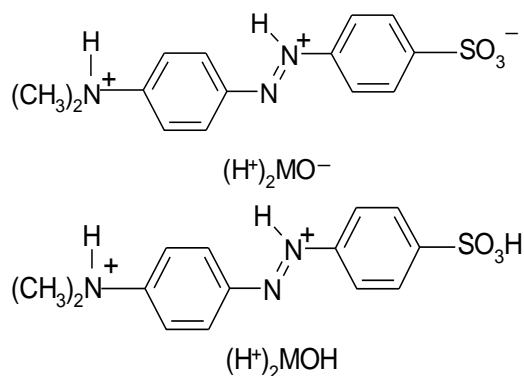


Fig. 7 硫酸でジプロトン化されたメチルオレンジ (上) とトリプロトン化されたメチルオレンジ (下).

Table 3 メチルオレンジの微視的・巨視的酸解離定数.

	$K / \text{mol dm}^{-3}$	Ref.
K_1	2.6×10^5	
K_2	9.6×10^5	19)
K_3	2.0×10^{-3}	
K_4	5.4×10^{-4}	
K_{a1}	1.22×10^6	24)
K_{a2}	3.37 ± 0.01	19)

ここで、微視的な酸解離定数 K_1 , K_2 , K_3 , K_4 は、互変異性定数 K_t および巨視的な酸解離定数 K_{a1} , K_{a2} と、以下の式で関連付けることができる¹⁹⁾.

$$K_1 = K_{a1}/(1 + K_t)$$

$$K_2 = K_{a1} \times K_t/(1 + K_t)$$

$$K_3 = K_{a2}(1 + K_t)$$

$$K_4 = K_{a2}(1 + K_t)/K_t$$

4. 分析化学の教科書や文献における問題点の指摘

分析化学の教科書の中には、ここまで述べてきた研究内容に依拠していないとしか考えられない出典不明な形式で、メチルオレンジのプロトン化体の化学構造を説明しているものが散見される. ここでは、分析化学の2つの教科書および関連する文献を事例に挙げる.

1 つ目は、ジメチルアミノ基にプロトン化したものとアゾ基にプロトン化したものを、共鳴を示す「 \leftrightarrow 」でつないだ図 (Fig. 9) を掲載した教科書『Principles and Practice of Analytical Chemistry』²⁸⁾である. この場合の各化学種は互いに互変異性体として存在するのであって共鳴混成体ではないため、表記として不適切である.

2 つ目は、メチルオレンジのアゾ基がプロトン化されたアゾニウムイオンが橙色の化学種、そして赤色のキノンジイミニウムイオンがアゾニウムイオンと化学平衡の状態を表す「 \rightleftharpoons 」で結ばれたものである (Fig. 10). 共鳴と平衡は、誤解のないよう区別されるべきである.

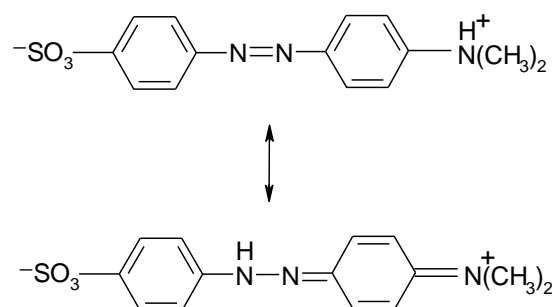


Fig. 9 メチルオレンジのプロトン化された化学種 (互変異性体) を (誤って) 共鳴混成体と表記してしまったもの²⁸⁾.

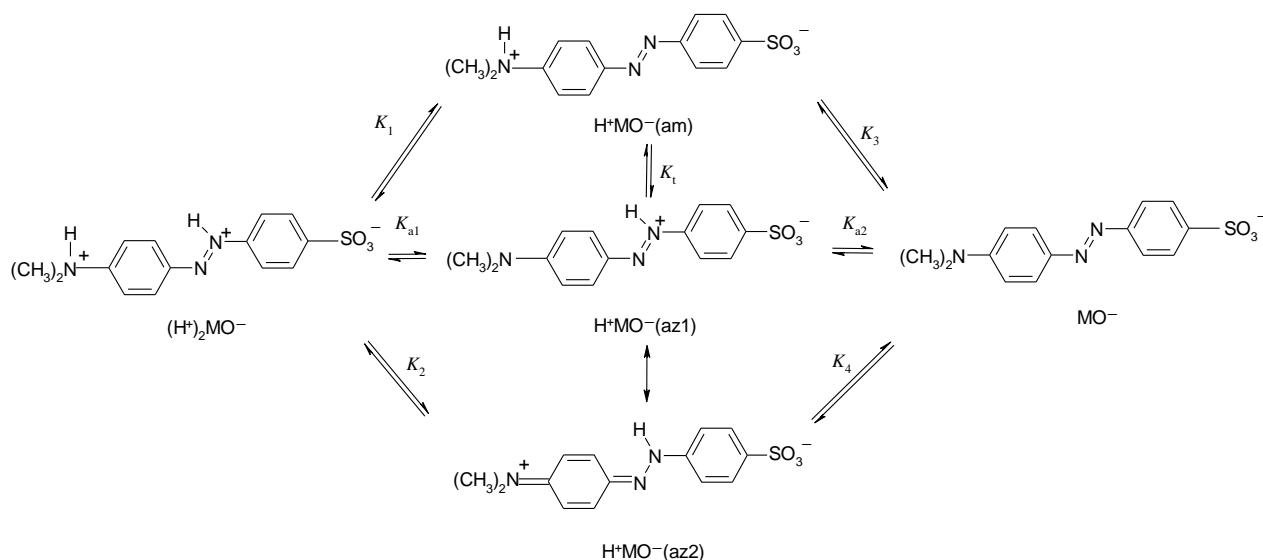


Fig. 8 酸性水溶液におけるメチルオレンジの微視的・巨視的酸塩基平衡および互変異性の関係.

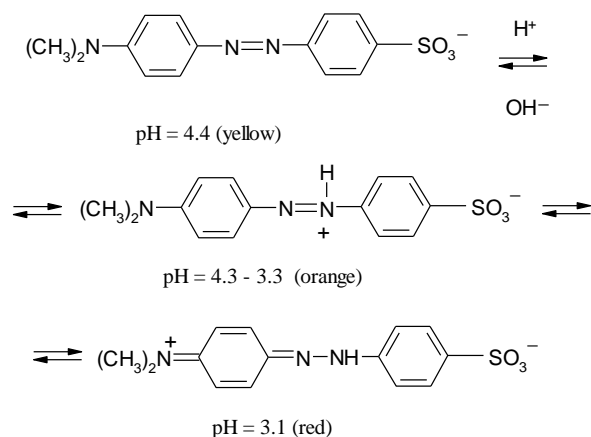


Fig. 10 メチルオレンジのプロトン化された化学種（共鳴混成体の極限構造）を（誤って）互変異性体の平衡状態であるかのように表記してしまったもの²⁹⁾.

他に、分析化学の教授を支援するために行われた研究により、メチルオレンジおよびメチルレッドの酸解離前後の UV-Vis 吸収スペクトルがコンピュータで計算されたものの、微視的平衡が考慮されてはいない³⁰⁾.

今後、分析化学の学習教材としてメチルオレンジやそのプロトン付加体の化学構造をコンピュータでシミュレートするなどの場合、必要に応じて、アンモニウム・アゾニウム互変異性体を含む、微視的平衡状態の存在も考慮することが求められるのではないだろうか。

5. メチルオレンジとそのプロトン化体の結晶構造

有機化合物の X 線結晶構造解析データを活用することは、その立体構造を可視化し視覚的に学習することが可能である点で有益である旨を報告した^{31), 32)}. 化学の学習者の便宜を図るために、報告されているメチルオレンジやその類縁体およびアゾ基にプロトンが付加したアゾニウムイオンの結晶構造を示す。MO はメチルオレンジ ($p'-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$) を、 MO^- はメチルオレンジからナトリウムイオン Na^+ を除いて残る対イオン ($p'-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$) を、DX は 1,4-ジオキサンをそれぞれ表す (Table 4). Fig. 11 に、ケンブリッジ結晶構造データベース (CCDC)⁴¹⁾ のウェブブラウザで表示した $\text{MO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ³⁵⁾ と H^+MO ³⁶⁾ の例も示した。

Table 4 MO 類縁体結晶構造の化学式および文献.

chemical formulae of MO derivatives	Ref.
$\text{MO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	33)
$\alpha\text{-Cyclodextrin} \cdot 0.5\text{MO} \cdot 9.75\text{H}_2\text{O}$	34)
$\alpha\text{-Cyclodextrin} \cdot 0.5\text{K}^+\text{MO}^- \cdot 9.75\text{H}_2\text{O}$	

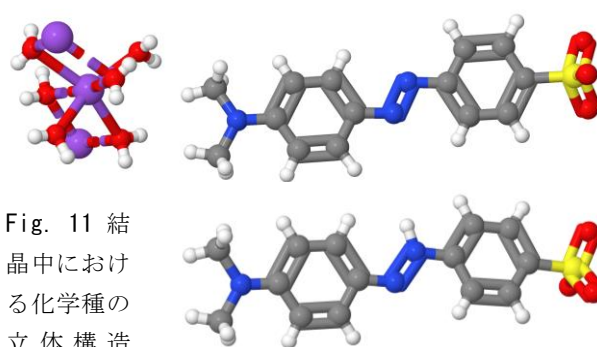
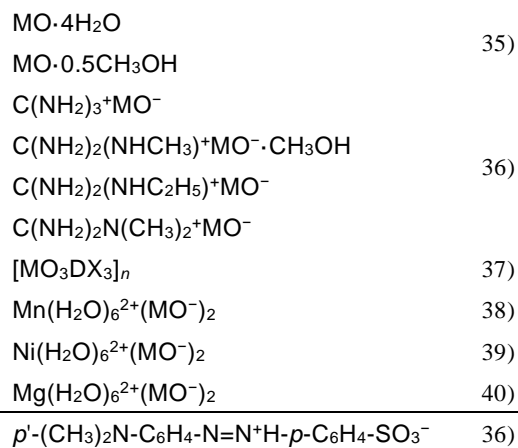


Fig. 11 結晶中における化学種の立体構造

(各球は、白色が水素、灰色が炭素、青色が窒素、赤色が酸素、紫色がナトリウム、黄色が硫黄を表す) で、上は $\text{MO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ³⁵⁾、下は双性イオン化した H^+MO ³⁶⁾。

6. 結言

メチルオレンジが強酸性水溶液中で赤色を示す際の化学構造には、標準的な分析化学の教科書では、アゾ基がプロトン化されたアゾニウムイオンのみが示されている。だが、酸性水溶液中では、メチルオレンジのジメチルアミノ基がプロトン化されたアンモニウムイオンとの間で微視的な平衡状態である「アンモニウム・アゾニウム互変異性」が成立し、平衡混合物として存在していることが、UV-Vis 吸収スペクトル測定に基づく研究により、明らかである。なお、アゾニウムイオンは共鳴混成体における極限構造の一つであって、もう一つの極限構造であるキノンジイミニウムイオンとの間で、(平衡ではなく) 共鳴が成立した共鳴混成体として存在すると考えられる。これらのことは、初学者がメチルオレンジのプロトン化体の化学構造を調べようとしようとした場合に、きちんと区別されて学ばなければ、混乱のもとになるだろう。しかしながら、分析化学の教科書の中には、誤解を生じかねない表記のものがある。そのため、化学の指導者は、メチルオレンジの酸塩基平衡をもし教授するならば、必要に応じて、これらの背景を知悉しておくべきである⁴²⁾。

謝辞：長崎大学大学院工学研究科の田原弘宣先生より建設的なご助言をお寄せ頂いたことに感謝申し上げます。

付 録

I. アゾ基 (-N=N-) 中の窒素原子のプロトン化

二つのベンゼン環にそれぞれ異なる置換基 (X, Y) を有するアゾベンゼンの塩基性が調査された⁴⁵⁾。X が電子供与基の場合、共鳴構造式は Fig. S1 のように表され、そうでない場合に比べて、アゾ基中の2つの窒素原子のうち、X とは反対側の Y が置換した方に電子対が偏る極限構造式の寄与が生じると説明されている。メチルオレンジでは、ジメチルアミノ基が電子供与基であるため、アゾ基のプロトン化はスルホ基が結合した側のベンゼン環に結合している窒素原子上で生じる。

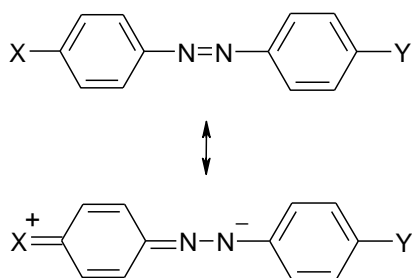


Fig. S1 二置換アゾベンゼンの共鳴構造式。

II. メチルオレンジの *syn-anti* 光異性化

アゾベンゼンやその誘導体の光異性化 (Fig. S2) は、これまでに、例えば日本化学会「化学と教育」誌において、その応用研究に絡めて紹介されてきた^{46)~55)}。メチルオレンジもその例に漏れず、光異性化に関する研究が報告されている⁵⁶⁾。ただし、アゾ化合物では、*syn* 体は紫外線照射下でないと存在し得ず、*anti* 体が圧倒的に有利である⁵⁷⁾。

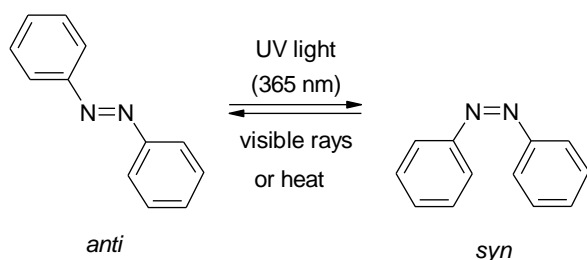


Fig. S2 アゾベンゼンの光異性化。

III. *p*-フェニルアゾフェノールの結晶構造

アゾベンゼンは結晶中でペダル運動により原子の位

置がディスオーダーすることが知られている^{58), 59)}。高校化学において学ばれるアゾ化合物として代表的な *p*-フェニルアゾフェノール^{6), 8), 11)}も、その例に漏れず、アゾ基およびヒドロキシ基の位置にディスオーダーが見られる結晶構造 (Fig. S3) が報告されている⁶⁰⁾。ちなみに、ディスオーダーがない *p*-フェニルアゾフェノールの結晶構造は、ペルメチル化β-シクロデキストリン包接化合物として報告されている⁶¹⁾。ディスオーダーしがちなこうした他のアゾ化合物の結晶構造とは違って、メチルオレンジではディスオーダーしていない結晶構造が複数例報告されており、その点で、初学者がアゾ化合物の立体構造を学習する上で有益だろう。

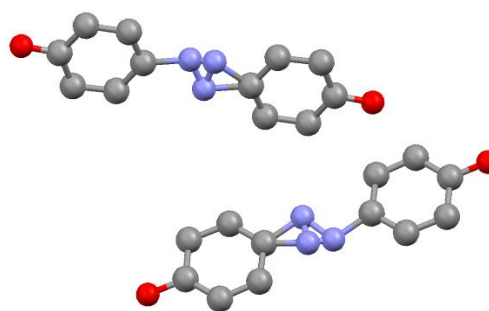


Fig. S3 *p*-フェニルアゾフェノール結晶中の分子構造。

引用文献

- 1) Barbosa, J.: INDICATORS | Acid-Base, *Encyclopedia of Analytical Science*, 2nd ed., Worsfold, P.J., Townshend, A., Poole, C.F. eds., Elsevier, Amsterdam, pp. 360-371, 2005.
- 2) 例えば、角田欣一, 梅村知也, 堀田弘樹: スタンダード分析化学, 裳華房, 東京, p. 69, 2018.
- 3) 西田哲也: メチルオレンジはどうして pH の変化で色が変わるのか, 化学と教育, Vol.60, No.4, pp. 158-159, 2012.
- 4) 井原進一: 愛媛県立新居浜工業高等学校 環境化学部, 化学と教育, Vol.62, No.5, p. 244, 2014.
- 5) 井原進一: 細菌 *Chryseobacterium daecheongense* KIT-56 株による染色廃水の脱色, 工業技術教育研究, Vol.19, No.1, pp. 11-18, 2014.
- 6) 今井 泉: 15 分合成! ベンゼンからアゾ染料(演示実験), 化学と教育, Vol.50, No.2, pp. 114-115, 2002.
- 7) 伊藤夢人, 古谷秀斗, 井原進一: 微生物酵素による色素脱色作用に関する研究, 化学と生物, Vol.53, No.12, pp. 882-883, 2015.
- 8) 桂田和子: ベンゼンからアゾ染料まで, 化学と教育, Vol.66, No.8, pp. 392-393, 2018.
- 9) 島田 紘, 丸 洋子, 安岡高志, 高野二郎, 光澤舜

- 明：学生実験を目的とした吸着実験の教材開発—水溶液におけるメチルオレンジの酸性活性アルミナへの吸着—, 化学と教育, Vol.40, No.3, pp. 183-185, 1992.
- 10) 新田剛史, 神谷翔平, 飯尾香那美, 菊川雄貴, 井原進一: 微生物による染色廃水処理へのアプローチ, 日本微生物生態学会講演要旨集, No.23, p. 113, 2007.
- 11) 土屋 徹, 富永和行: ベンゼンからアゾ染料の15分間合成, 化学と教育, Vol.46, No.4, pp. 246-247, 1995.
- 12) 吉本千秋, 大町忠敏, 佐藤秀子: 染料の脱色—酸塩基の反応によるアゾ染料の脱色—, 化学と教育, Vol.43, No.5, pp. 314-315, 1995.
- 13) Tatarko, M., Tricker, J., Andrzejewski, K., Bumpus, J.A., Rhoads, H.: Remediation of water contaminated with an azo dye: An undergraduate laboratory experiment utilizing an inexpensive photocatalytic reactor, *J. Chem. Educ.*, Vol.76, No.12, pp. 1680-1683, 1999.
- 14) Bafana, A., Devi, S.S., Chakrabarti, T.: Azo dyes: past, present and the future, *Environ. Rev.*, Vol.19, No.NA, pp.350-371, 2011.
- 15) Peters, C.A., Redmon, B.C.: Phenolphthalein and methyl orange, *J. Chem. Educ.*, Vol.17, No.11, pp. 525-528, 1940.
- 16) Willard, H.H., Furman, N.H.: *Elementary quantitative analysis*, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, p. 75, 1937.
- 17) Kolthoff, I.M., Sandell, E.B.: *Textbook of quantitative analysis*, The Macmillan Co., New York, p. 428, 1936.
- 18) Bolton, P.D., Ellis, J., Fleming, K.A., Lantzke, I.R.: Protonation of azobenzene derivatives. I. Methyl orange and ortho-methyl orange, *Aust. J. Chem.*, Vol.26, No.5, pp. 1005-1014, 1973.
- 19) Tawarah, K.M., Abu-Shamleh, H.M.: A spectrophotometric study of the tautomeric and acid-base equilibria of methyl orange and methyl yellow in aqueous acidic solutions, *Dyes Pigm.*, Vol.16, No.3, pp. 241-251, 1991.
- 20) Stoyanova, T., Stoyanov, S., Antonov, L., Petrova, V.: Ammonium-azonium tautomerism in some *N,N*-dialkylaminoazo dyes. Part 1: General considerations, *Dyes Pigm.*, Vol.31, No.1, pp. 1-12, 1996.
- 21) Stoyanov, S., Antonov, L., Stoyanova, T., Petrova, V., Ammonium-azonium tautomerism in some *N,N*-dialkylaminoazodyes—II. Compounds containing more than two protonation sites, *Dyes Pigm.*, Vol.32, No.3, pp. 171-185, 1996.
- 22) Azuki, M., Morihashi, K., Watanabe, T., Takahashi, O., Kikuchi, O.: Ab initio GB study of the acid-catalyzed *cis-trans* isomerization of methyl yellow and methyl orange in aqueous solution, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, Vol.542, No.1-3, pp. 255-262, 2001.
- 23) Nero, J.D., de Araujo, R.E., Gomes, A.S.L., de Melo, C.P.: Theoretical and experimental investigation of the second hyperpolarizabilities of methyl orange, *J. Chem. Phys.*, Vol.122, No.10, pp. 104506(1-6), 2005.
- 24) Reeves, R.L.: The protonation and indicator behavior of some ionic azobenzenes in aqueous sulfuric acid, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.88, No.10, pp. 2240-2247, 1966.
- 25) Kendrick, K.L., Gilkerson, W.R.: The state of aggregation of methyl orange in water, *J. Solution Chem.*, Vol.16, No.4, pp. 257-267, 1987.
- 26) Yeh, S.-J., Jaffé, H.H.: Tautomeric equilibria. VI. The structure of the conjugate acid of *p*-dimethylaminoazobenzene, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.81, No.13, pp. 3283-3287, 1959.
- 27) Sawicki, E.: Physical properties of aminoazobenzene dyes. V. The $C_{\epsilon}/A_{\epsilon}$ ratio, *J. Org. Chem.*, Vol.22, No.6, pp. 621-625, 1957.
- 28) Fifield, F.W., Kealey, D.: *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, 5th ed., Wiley-Blackwell, Oxford, p. 196, 2000.
- 29) Bolotov, V.V., Klimenko, L.Y., Kostina, T.A., Kolisnyk, S.V., Dynnik, K.V., Zhukova, T.V.: *Analytical chemistry: collection of lectures on quantitative analysis: The manual for students of higher schools*, National University of Pharmacy, Kharkiv, p. 48, 2011.
- 30) Hanai, T.: Quantitative evaluation of dissociation mechanisms in methylorange and methylred, *Int. J. Chem., Math. Phys.*, Vol.2, No.3, pp. 23-26, 2018.
- 31) 野口大介: 分子構造 ICT 教材開発を志向したナトリウムフェノキシド類結晶構造の文献調査, 日本科学教育学会研究会研究報告, Vol.34, No.10, pp. 23-28, 2020.
- 32) 野口大介: ナトリウムエトキシド結晶構造データの教材としての可能性, 令和2年度日本理科教育学会関東支部大会発表論文集, No.59, p. 69, 2020.
- 33) Hanson, A.W.: The crystal structure of methyl orange monohydrate monoethanolate, *Acta Cryst.*, Vol.B29, No.3, pp. 454-460, 1973.
- 34) Harata, K.: The structure of the cyclodextrin complex. II. The crystal structure of α -cyclodextrin-methyl orange (2:1) complex, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.49, No.8, pp. 2066-2072, 1976.

- 35) Kennedy, A.R., Kirkhouse, J.B.A., McCarney, K.M., Puissegur, O., Smith, W.E., Staunton, E., Teat, S.J., Cherryman, J.C., James, R.: Supramolecular motifs in s-block metal-bound sulfonated monoazo dyes, Part 1: Structural class controlled by cation type and modulated by sulfonate aryl ring position, *Chem. Eur. J.* Vol.10, No.18, pp. 4606-4615, 2004.
- 36) Burke, N.J., Burrows, A.D., Mahon, M.F., Teat, S.J.: Incorporation of sulfonate dyes into hydrogen-bonded networks, *Cryst. Eng. Comm.*, Vol.6, No.71, pp. 429-436, 2004.
- 37) Sato, K., Shibata, H., Mizuguchi, J.: Poly[tris{ μ_2 -4-[4-(dimethylamino)phenyl-diazenyl]benzenesulfonato}tridioxanetrisodium(I)], *Acta Cryst.*, Vol.E64, pp. m586-m587, 2008.
- 38) Oh, I.-H., Kim, J.Y., Park, S.-H.: Crystal structure of hexaaquamanganese(II) bis ((E)-4-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl) benzenesulfonate), $C_{28}H_{40}MnN_6O_{12}S_2$, *Z. Kristallogr. NCS*, Vol.231, No.2, pp. 369-371, 2016.
- 39) Oh, I.-H., Park, G., Park, S.-H.: Crystal structure of hexaaquanickel(II) bis ((E)-4-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl) benzenesulfonate), *Z. Kristallogr. NCS*, Vol.232, No.5, pp. 803-805, 2017.
- 40) Park, G., Oh, I.-H., Park, S.-H.: Crystal structure of hexaaquamagnesium(II) bis ((E)-4-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl) benzenesulfonate), $C_{28}H_{40}MgN_6O_{12}S_2$, *Z. Kristallogr. NCS*, Vol.235, No.1, pp. 85-86, 2020.
- 41) <https://www.ccdc.cam.ac.uk/> (2021年11月アクセス)
- 42) なお、筆者は、メチルオレンジとともに中和滴定の代表的な酸塩基指示薬の一種であるフェノールフタレインや、キレート滴定で用いられることが多い代表的なキレート剤であるエチレンジアミン四酢酸(EDTA)の化学構造に対する、分析化学の教科書や文献によるそれらの化学平衡の取り扱い方に関するトピックスを既に報告した^{43), 44)}。合わせて参考にしていただきたい。
- 43) 野口大介：フェノールフタレインの構造研究の歩み、技術・教育研究論文誌, Vol.28, No.2, pp. 65-75, 2021.
- 44) 野口大介：EDTAの化学構造表記に見られる混乱—分子か双性イオンか、技術・教育研究論文誌, Vol.28, No.1, pp. 27-36, 2021.
- 45) Yeh, S.-J., Jaffé, H.H.: Tautomeric equilibria. V. The basicities of disubstituted azobenzenes, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.81, No.13, pp. 3279-3283, 1959.
- 46) 関 隆広：光をあてると伸び縮みする単分子膜, 化学と教育, Vol.44, No.9, pp. 582-583, 1996.
- 47) 片山建二, 澤田嗣郎：フェムト秒の世界を測る, 化学と教育, Vol.47, No.6, pp. 390-391, 1999.
- 48) 市村國宏：コマンドサーフェス, 化学と教育, Vol.48, No.7, pp. 440-442, 2000.
- 49) 浅沼浩之：バイオナノデバイスとしての人工DNA—光照射でDNA二重鎖の形成と解離をコントロールする—, 化学と教育, Vol.53, No.1, pp. 12-15, 2005.
- 50) 山田泰之, 青木 伸：光照射によって進行する二重結合化合物の化学反応, 化学と教育, Vol.55, No.2, pp. 84-87, 2007.
- 51) 池田富樹：光で自由自在に曲がる高分子フィルム, 化学と教育, Vol.55, No.4, pp. 180-183, 2007.
- 52) 中村 博, 濱 弘哉：クラウンエーテルを用いる分子認識化学, 化学と教育, Vol.56, No.2, pp. 60-63, 2008.
- 53) 藪 稔：窒素の性質について—高等学校「化学」の先に—, 化学と教育, Vol.62, No.7, pp. 346-349, 2014.
- 54) 小原一馬, 景山義之：光を浴びて舞い踊る結晶, 化学と教育, Vol.67, No.2, pp. 74-75, 2019.
- 55) 秋山陽久：可逆光硬化性化合物, 化学と教育, Vol.67, No.4, pp. 170-171, 2019.
- 56) e.g.; Nançoz, C., Licari, G., Beckwith, J.S., Soederberg, M., Dereka, B., Rosspeintner, A., Yushchenko, O., Letrun, R., Richert, S., Lang, B., Vauthey, E.: Influence of the hydrogen-bond interactions on the excited-state dynamics of a push-pull azobenzene dye: The case of methyl orange, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol.20, No.10, pp. 7254-7264, 2018.
- 57) 太田博道：立体化学入門, ぶんせき, Vol.2005, No.1, pp. 2-10, 2005.
- 58) 原田 潤：結晶中における分子のペダル運動, 日本結晶学会誌, Vol.55, No.1, pp. 19-23, 2013.
- 59) Bouwstra, J.A., Schouten, A., Kroon, J.: Structural studies of the system *trans*-azobenzene/*trans*-stilbene. I. A reinvestigation of the disorder in the crystal structure of *trans*-azobenzene, $C_{12}H_{10}N_2$, *Acta Cryst.*, Vol.C39, pp. 1121-1123, 1983.
- 60) Shamuratov, É.B., Batsanov, A.S., Struchkov, Y.T., Shukurov, A., Makhsumov, A.G., Sabirov, V.K.: Crystal structure of 4-hydroxyazobenzene, *J. Struct. Chem.*, Vol.32, No.3, pp. 447-449, 1991.
- 61) Shi, J., Guo, D.-S., Ding, F., Liu, Y.: Unique regioselective binding of permethylated β -cyclodextrin with azobenzene derivatives, *Eur. J. Org. Chem.*, Vol.2009, No.6, pp. 923-931, 2019.