

氏名	東原宏和 つかはらひろかず
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第515号
学位授与の日付	昭和47年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	電子写真における酸化亜鉛と増感色素との相互作用に関する 化学的研究
論文調査委員	(主査) 教授 田村幹雄 教授 野崎 一 教授 舟阪 渡

### 論文内容の要旨

本論文は酸化亜鉛を用いる電子写真における色素の増感作用において、色素の酸化亜鉛への吸着が重要な役割を演じていることを確めたものであって8章からなっている。

第1章では電子写真法における色増感に関する従来の知見の要点を総括し、あわせて本論文の目的と意義について論じている。

第2章では置換基の異なる8種類のメロシアン色素を合成し、電子写真における増感能力ならびに酸化亜鉛に対する吸着能力に及ぼす置換基の効果を調べた。そして吸着能力を高める置換基を持つ色素ほど増感能力が高く、有効な基はカルボキシル基のような酸性基であるという本研究の出発点となる重要な発見について述べている。

第3章では色素類の酸化亜鉛粉体に対する相対的吸着能力を、迅速にかつ簡便に調べる方法として、酸化亜鉛を吸着剤とする薄層クロマトグラフィー<sub>2</sub>を考案し、この方法を用いて一連のメロシアン色素の酸化亜鉛に対する吸着能力の大小の順序を求め、電子写真における増感能力と関係づけた。

第4章は本論文の中核をなして、第2章および第3章で明らかになったカルボキシル基の重要性に着目し、それを置換基として持つメロシアン色素の酸化亜鉛に対する吸着状態を著者の考案した酸化亜鉛錠剤法による赤外分光吸収測定法<sub>3</sub>によって研究し、酸化亜鉛とカルボキシル基を有するメロシアン色素とは化学反応を行なうことの可能性を見出し、酸性色素は酸化亜鉛へ亜鉛塩を形成して化学吸着するのであろうと考えた。

第5章においては、最も有名な増感色素の一つであるキサンテン系色素のうちフルオレッセイン類について研究し、塩ではない遊離酸型のフルオレッセイン類は、溶液相より酸化亜鉛へ吸着する際著しい構造変化を伴ない、2価アニオンへとイオン化することを、赤外分光吸収法および可視部分光吸収法から指摘することができた。

第6章ではフルオレッセインのエステル類による分光増感とその吸着挙動について述べている。キサン

テン系色素のうち特にフルオレッセイン誘導体には、酸化亜鉛への吸着に関与すると思われる酸性基がカルボキシル基とヒドロキシル基の2つがあるがそれぞれの基の吸着に対する挙動は明らかではなかった。フルオレッセイン類のカルボキシル基をアルキルエステル化することによって封鎖し、フェノール性ヒドロキシル基のみの活性を調べた。そしてヒドロキシル基も吸着にとって大切な基であって、酸化亜鉛表面でイオン化すると考えられる結果を得た。また脱着実験からもフルオレッセイン・アルキルエステル類はフルオレッセイン類と共に酸化亜鉛と反応して亜鉛塩を形成して吸着するものと解釈される結果を得た。結局フルオレッセイン類は酸化亜鉛にとっては官能基が2つある反応性染料とみなすことができ、それが優れた増感能力を発揮する大きな理由であるとみられるとしている。

第7章では、蛍光性の強い色素である4-アミノナフタルイミド誘導体の分光増感能力と蛍光の消失との関係を研究し、酸化亜鉛へ吸着したとき蛍光が完全に消光されること、重原子効果が期待されるヨウ素化を行なっても増感能力は向上しない事実などから、電子写真の分光増感の際の色素の活性種は、励起一重項状態の色素分子であろうと推定した。また置換基の異なる4-アミノナフタルイミド類を添加した電子写真層の蛍光を測定した結果、カルボキシル基を有するものが最もよく消光されることがわかり、電子写真層中で確かによく吸着されていることが証明され、前章までの論旨を支持している。

第8章は本研究の結論的な部分であって以上得られた結果をまとめたものである。

### 論文審査の結果の要旨

写真系における増感色素の増感機構についてはかなりたくさん研究があるが、多くは増感色素とハロゲン化銀あるいは酸化亜鉛などのエネルギー準位の相対位置のみを論じたものであり、色素のこれら固体粒子への吸着が増感に重要な一つの因子であることを指摘したものはほとんどない。著者はこの点に着目して電子写真における酸化亜鉛と増感色素との相互作用を化学的に検討したのが本研究である。得られた研究結果の主な点は次のようである。

(1) 置換基の異なる8種類のメロシアン色素を合成し、酸化亜鉛電子写真における増感能力および酸化亜鉛に対する吸着能力に及ぼす置換基の効果を調べた。そして吸着能力を高める置換基を持っている色素ほど増感能力が高く、有効な基はカルボキシル基のような酸性基であるという本研究の出発点となった重要な発見について述べている。

(2) 色素の酸化亜鉛粉体に対する相対的吸着能力を、迅速にかつ簡便に調べる方法として酸化亜鉛を吸着剤とする薄層クロマトグラフィーを考案し、一連のメロシアン色素の酸化亜鉛に対する吸着能力と、電子写真における増感能力とを関係づけた。

(3) カルボキシル基の重要性に注目し、それを置換基として持つメロシアン色素の酸化亜鉛に対する吸着状態を著者の考案した酸化亜鉛錠剤法による赤外分光吸収測定法によって研究し、カルボキシル基を有するメロシアン色素は酸化亜鉛へ亜鉛塩を形成して化学吸着するという結果を得た。

(4) 最も有名な増感色素の一つであるキサンテン系色素のうちフルオレッセイン類について研究し、塩ではない遊離酸型のフルオレッセイン類は、溶液相より酸化亜鉛へ吸着する際に著しい構造変化を伴ない、2価アニオンへとイオン化することを、赤外および可視部分光吸収法により指摘することができた。

(5) キサンテン系色素のうち特にフルオレッセイン誘導体には、酸化亜鉛への吸着に関与すると思われる酸性基としてカルボキシル基とヒドロキシル基の二つがあるがそれぞれの基の吸着に対する挙動は明らかではなかった。フルオレッセイン類のカルボキシル基をアルキルエステル化することにより封鎖し、フェノール性ヒドロキシル基のみの活性を調べた。そしてヒドロキシル基も吸着にとって大切な基であって、酸化亜鉛表面でイオン化すると考えられる結果を得た。結局フルオレッセイン類は酸化亜鉛にとっては官能基が二つある反応性染料であるとみなすことができ、このことが大きい増感能力を示す理由であると考えられる。

(6) 蛍光性の強い色素である4-アミノナフタルイミド誘導体の分光増感能力と蛍光の消失との関係を研究し、酸化亜鉛へ吸着したとき蛍光が完全に消光されること、重原子効果が期待されるヨウ素化を行っても増感能力は向上しない事実などから、電子写真の分光増感の際の色素の活性種は励起一重項状態の色素分子であろうと推定した。また置換基の異なる4-アミノナフタルイミド類のうちカルボキシル基を有するものはハロゲン化アルカリまたは酸化チタンに吸着したものは顕著な蛍光を出す。塩化銀または酸化亜鉛に吸着したものは蛍光を出さないことがわかった。

以上要するに本論文は電子写真における酸化亜鉛と増感色素との相互作用に関する物理化学的な研究を行ない、増感能力に対して色素の吸着の仕方が大きい役割を持っていることを確かめ電子写真の分光増感に対し新しい重要な知見を与えたもので工業的にも学術的にも貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。