

氏 名	松 崎 秀 夫
	まつ ざき ひで お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 294 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 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	色素凝集本の物理化学的研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 村 幹 雄 教 授 野 崎 一 教 授 渡 辺 信 淳

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は写真乳剤などに用いられる色素の凝集体を物理化学的に研究して、写真乳剤中の色素凝集体の作用機構の研究に寄与しようとしたものであって、10章からなっている。

第1章は序章であって色素凝集体による増感について現在行われている説や問題になっている点をまとめて述べている。

第2章では臭化銀に対するシアニン系色素の吸着を調べ、著者の用いた色素のうちメチン鎖の短いものはフラット・オンの単分子層飽和吸着を示し、長いものは分子短軸方向に分子が約半ずつ重なった状態を経て最終的にはエッジ・オン単分子層飽和吸着をし、中間の長さのものは分子短軸方向に分子が約半ずつ重なった状態で飽和吸着すると考えられる結果を得た。

第3章では臭化銀に対するフェナジン系色素およびキサンテン系色素の吸着について述べている。フェノサフラニンとは低濃度溶液から吸着された場合には吸着曲線および反射スペクトルの濃度による変化から臭化銀表面で孤立した単分子としてフラット・オンに吸着するものと推定された。このことはこの色素が示すカプリブルー効果が主として感光中心に単分子として吸着した色素分子が光電子を捕獲しておこるという説を支持している。一般に平面性のよい色素はエッジ・オン吸着をしやすい。また一般に水溶液よりエッジ・オン、エタノール溶液よりはフラット・オン吸着し、平衡濃度が増大するとエッジ・オン単分子層飽和吸着を完成する傾向を示す。

第4章は塩析法で作った色素凝集体の研究である。J凝集体は凸形分子、またねじれた構造を有する分子において特に形成されやすく、その吸収スペクトルは分子励起子説を用いてよく説明できることを述べている。

第5章では溶媒蒸発法によって光電導測定に用いる色素結晶をつくり、これにより偏光による吸収スペクトルや、それによる光電流を測定したことについて述べている。

第6章では色素結晶のX線回析について述べている。シアニン系色素の結晶は一般に単斜晶系に属し、

一対の色素分子を単位として結晶している。1, 1'-ジェチル-2, 2'-シアニン・ハライド (DCH) は分子が 3, 3' 位の水素原子の立体障害によってねじれていて、このねじれがあるため分子長軸方向に約半分ずつ一方の複素環で重なったものが J 凝集体であると述べている。

第 7 章では色素結晶の吸収スペクトルについて述べている。DCH の場合メチン鎖のメチン基が 1 つのものは 3, 5, 7, のものに比べて吸収極大波長が異常に小であるが著者はこれを分子のねじれ構造によるものと解釈した。同様な異常はチアシアニン系色素についても認められる。次に著者は顕微分光法により色素結晶の光吸収を調べ、結晶の伸長軸に平行および垂直な直線偏光により全く異った吸収スペクトルを得た。また色素分子間の相互作用、分子の配列を考慮に入れて H 凝集体は平面性のよい分子が短軸方向に約半分ずつ重なったものであり、H 帯は分子短軸方向の分子対・分子対間相互作用を考えて説明できる吸収であると結論している。

第 8 章では色素結晶の光電流および蛍光スペクトルについて述べている。DCH はメチン鎖の長さが増すと共に光電流および暗電流は増加し、逆に対応する活性化エネルギーは減少した。著者の用いた色素では光電流は吸着酸素により著しく減少した。DCH の結晶は 450 nm 付近に H 帯を示す。H 帯はいずれも強い蛍光を出す、H 帯が分光増感に余り寄与しないのはこのためであろうと考えられる。J 帯による蛍光はほとんど認められず、光電流は H 帯のときに比べてはるかに大であった。ハロゲンの違いにより H 帯の蛍光強度が違い塩化物 > 臭化物 > ヨウ化物の順であり、これは重原子効果によるものと考えられる。

第 9 章では超増感色素による色素結晶の分割および超色増感の機構について述べている。著者は超増感色素の添加による従来から知られている現象のほかに、H 帯蛍光の消失、色素結晶そのものの光電流の増大、および超増感色素の相分離を見出した。

第 10 章は増感色素凝集体の物理化学的性質について総括的に考察し今後解決すべき問題点について論じたものである。

論文審査の結果の要旨

この論文は写真乳剤中用いられる色素が J 帯、H 帯、M 帯、などを示すが特に J 帯が色増感に重要な役割を示し、H 帯はあまり重要でないなどの事実がどのようなところから来ているか、またどのような色素が何故特に J 帯を示すかなど従来明らかでなかった点に関する知見を得ようとして行われたものである。写真乳剤に用いられている色素では従来光電導測定に適するような単結晶が得られなかったが著者は特殊の蒸発法によってこれを得て、偏光によるスペクトルの測定や色素結晶の X 線回析などと相まって新しい知見をいくつか得ることができたものである。得られた成果の主な点は次のようである。

(1) 臭化銀に対するシアニン系色素の吸着を調べメチン鎖の短いものはフラット・オンの単分子層飽和吸着を示し、長いものは分子短軸方向に分子が約半分ずつ重なった状態を経て最終的にはエッジ・オン単分子層飽和吸着をし、中間の長さのものは分子短軸方向に分子が約半分ずつ重なった状態で飽和吸着すると考えられる結果を得た。

(2) 平面性のよい色素は分子間の相互作用が大きいエッジ・オン吸着をしやすい。また一般に水溶液よりはエッジ・オン、エタノール溶液よりはフラット・オン吸着し、平衡濃度が増大するとエッジ・オ

ン単分子層飽和吸着を完成する傾向を示す。

(3) フェノサフラニン¹⁾は低濃度溶液から臭化銀に吸着させたときには、吸着曲線および反射スペクトルの濃度による変化から孤立した単分子として吸着していると推定された。このことはこの色素が示すカブリブルー²⁾効果が主としてこのような色素による光電子捕獲によるものであるという説を支持している。

(4) 色素結晶のX線回析・塩析法による色素凝集体の生成の研究、分子励起子説による吸収スペクトルの解釈などから、J凝集体は分子内の立体障害により分子が長軸方向に約半分ずつ一方の複素環で重なったものであり、H凝集体は分子が短軸方向に約半分ずつ重なったものであると結論している。

(5) 電極間に多数の単結晶が平行して並ぶような特殊な溶液蒸発法を用い、このようにして作った試料の偏光による吸収スペクトル、それに対応する光電流をいろいろの条件のもとで測定した。

(6) シアニン系およびチアシアニン系の色素でメチン鎖のメチン基が1つのものは3,5,7のものにくらべて吸収極大波長が異常に小であるが著者はこれを分子のねじれ構造によるものとして説明している。

(7) H帯はいずれも強い蛍光を出す³⁾が、このためH帯が分光増感にあまり寄与しないのであると推定した。

(8) 増感色素に超増感色素を加えると、H帯蛍光が消失すること、色素結晶そのものの光電流が増大すること、多量に加えたときには相分離が起こることを見出した。

以上要するに本論文は写真乳剤に用いられる色素の凝集体について物理化学的な研究を行い写真の増感色素の作用機構に関していろいろな重要な知見を加えたものであって、学術上、實際上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。