写真用減感色素の臭化銀への吸着^{*1,2}

(昭和 42 年 6 月 6 日 受理)

谷 忠 昭・菊 池 真 一・野 瀬 武 博^{*3}

1 緒 言

色素の写真作用の機構を明らかにするためには、ハロゲン化銀表面での色素の吸着状態に関する知見が不可欠である。著者らはすでに、増感色素として代表的なシアニン色素のハロゲン化銀への吸着現象を、吸着色素の可視および赤外吸収スペクトルをもとにして検討した¹⁾。本研究では、写真用減感色素を含む種々の写真用色素のハロゲン化銀への吸着現象を、同様にして検討し、おもに減感作用との関係を考察した。

2 試料および実験方法

本研究に用いた写真用色素は、Acridine Orange (I), Pyronin G (II), Methylene Blue (III), Capri Blue (IV) および Phenosafranin (V) であり、III~V は写真用減感色素である。いずれも東京化成の試薬特級品を用いた。

臭化銀は、10% 過剰の 1N 臭化カリウム水溶液に 1N 硝酸銀水溶液を、25°C で徐々に加え、生じた沈殿を傾斜法により 10 数回水洗して微細な浮遊粒子を除き、沈降する粒子のみを取り出して乾燥し試料とした。

色素の可視吸収および反射スペクトルの測定には、島津自記分光光度計 MPS-50 および IV-50 を用い、高圧水銀灯の輝線スペクトルにより波長較正を行なった。

色素の赤外吸収スペクトルの測定には、日本分光自記赤外分光光度計 DS-301 を用いた。

色素の臭化銀への吸着は、既知量既知濃度の色素水溶液に既知量の臭化銀粉末を加え、密封容器中で 20°C で 3 時間振とうし、遠心分離したのち、ロ液の色素濃度を測定して吸着量を求めた。色素濃度を適当に選り、つぎの二通りの試料を作製した。

〔試料 A〕臭化銀粉末に対する色素の吸着量は、 1.6×10^{-6} mol/g AgBr (色素 I), 3.6×10^{-6} mol/g (色素 III) および 4.6×10^{-6} mol/g (色素 V) で、いずれも吸着量は飽和に近い状態と考えられる。

〔試料 B〕色素の吸着量は、(a) 0.9×10^{-8} mol/g AgBr, (b) 3×10^{-8} mol/g, (c) 9×10^{-8} mol/g で、きわめて吸着量の少ない段階に相当する。

3 赤外吸収スペクトルによる吸着色素の分子構造の変化の検討

前報に示したように¹⁾、ハロゲン化銀に吸着した色素の分子構造の変化は、吸着色素の赤外吸収スペクトルを、色素結晶のスペクトルと比較することにより検討することができる。一例として色素 III の結晶と、臭化銀に吸着した状態での赤外吸収スペクトルの吸収ピークの波数を比較して表 1 に示す。表にみるように、色素結晶と、吸着色素の赤外吸収スペクトルは同一であり、色素 III は、臭化銀への吸着によっても、分子構造に変化が起っていないことを示している。また、図 2 に示すように、試料 A では吸着色素は会合体を形成しているが、試料 B-C は会合していない²⁾。表 1 にみるように、赤外吸収スペクトルには、吸着色素の会合状態の違いに基づく変化が現われないことは興味深い。

色素 I, II, IV, V についても、同様のことが観測された。

表 1 メチレン・ブルーの赤外吸収スペクトルの吸収波数
s: 強い吸収 m: 中位の吸収 w: 弱い吸収

色素結晶 (cm^{-1})	臭化銀粒子に吸着した色素 (cm^{-1})			
	試 料 A		試 料 B-C	
s 883	m 884	m 885		
m 947	w 947	w 945		
w 1040	w 1039	w 1040		
w 1065	w *	w *		
m 1143	m 1138	m 1135		
m 1182	m 1175	m 1175		
w 1223	w 1221	w 1118		
m 1255	m 1251	m 1246		
s 1342	s 1337	s 1335		
s 1360	m 1356	m 1356		
s 1397	m 1391	m 1391		
m 1423	w *	w 1422		
w 1448	w 1442	w 1456		
m 1495	w 1492	w 1491		
s 1602	m 1601	s 1603		
肩	*	m 1635		

* 吸収波数が読みとれなかったもの。

4 可視吸収スペクトルによる吸着色素の電子状態の変化の検討

ハロゲン化銀への吸着による色素の電子状態の変化は、吸着色素の電子スペクトルを検討することにより知ることができるものと考えられる。色素の電子状態に対する吸着の影響は、吸収極大波長 λ_{max} のずれとなって現われるが¹⁾、著者らはすでに、吸着色素の吸収極大波長のずれを、McRae の溶媒効果の理論式に基づいて検討することにより、色素分子とハロゲン化銀の相互作用の性質を考察できることを示した¹⁾。すなわち、色素分子が溶媒⁴⁾

2) E. Rabinowitch, F. Epstein, *Ind. Eng. Chem.*, 63, 69 (1941).

*1 この報文を「写真の分光増感作用の研究 (第 8 報)」とする。

*2 前報 (第 7 報), 谷 忠昭, 菊池真一, 早水克行, 工化, 70, 2210 (1967)。

*3 Tadaaki TANI, Shin-ichi KIKUCHI, Takehiro NOSE, 東京大学生産技術研究所: 東京都港区六本木。

1) 谷 忠昭, 菊池真一, 早水克行, 工化, 70, 1288 (1967); 谷 忠昭, 菊池真一, 工化, 70, 2203 (1967); 谷 忠昭, 菊池真一, 早水克行, 70, 2210 (1967)。

または吸着媒³⁾と van der Waals 力に基づく相互作用をしているときには、色素分子の吸収極大波数 $\tilde{\nu}_{\max}$ および吸収極大波長 $\lambda_{\max}$ は、

$$\tilde{\nu}_{\max} = \frac{1}{\lambda_{\max}} \div A \left[\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right] + C \quad (1)$$

で与えられる^{1,3,4)}。ただし、 n は溶媒または吸着媒の屈折率、ま

表 2 種々の溶媒中での色素の吸収波長の測定値

$\lambda_{\max}$: 色素溶液の吸収極大波長(m μ) $\tilde{\nu}_{\max}$: 色素溶液の吸収極大波数(cm⁻¹)

n : 溶媒または吸着媒の屈折率

溶 媒	$\frac{n^2-1}{2n^2+1}$	色 素 I		色 素 III		色 素 V	
		$\lambda_{\max}$	$\tilde{\nu}_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\tilde{\nu}_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\tilde{\nu}_{\max}$
CH ₃ OH	0.170	490	2.04×10^4	654	1.53×10^4	528	1.89×10^4
(CH ₃) ₂ CO	0.179	492	2.03	657	1.52	*	*
C ₂ H ₅ OH	0.179	492	2.03	657	1.52	534	1.87
CH ₃ COOH	0.185	494	2.02	657	1.52	*	*
CHCl ₃	0.212	498	2.01	657	1.52	*	*
C ₆ H ₅ N	0.230	497	2.01	668	1.50	543	1.84
C ₆ H ₆	0.230	498	2.01	665	1.50	*	*
C ₆ H ₅ Cl	0.236	499	2.00	660	1.52	*	*
C ₆ H ₅ Br	0.245	502	1.99	665	1.50	*	*
C ₁₀ H ₇ Cl	0.263	504	1.98	672	1.49	*	*
(AgBr+空気)**	0.281	510	1.96	677	1.48	560	1.79

* 色素の溶解度が小さいため、測定できなかった。

** 試料Bの反射スペクトルから求めた。

図 1 $\frac{n^2-1}{2n^2+1}$ と $\tilde{\nu}_{\max}$ の関係

a : アクリジン・オレンジ, b : フェノサフライン, c : メチレン・ブルー

○, △, ● : 臭化銀粒子に吸着した色素

た A と C は定数である。種々の溶媒あるいは吸着媒における色素の吸収極大波数と吸収極大波長の測定値を表 2 に示す。

色素 I, III および V の $\tilde{\nu}_{\max}$ の実測値を、 $(n^2-1)/(2n^2+1)$ に対して目盛り、図 1 に示す。図は、(1) 式の関係が、これらの色素について満足されていることを示しており、これらの色素が臭化銀と van der Waals 相互作用をしていることを支持している。すなわち、これらの色素は、臭化銀への吸着によっても、電子状態に大きな変化を受けることはないことが示された。

5 吸着色素に対する臭化銀の欠陥部分の影響

前報での考察により、ハロゲン化銀の欠陥部分が色素の写真作用に大きな影響を与える可能性は、通常の写真乳剤中のハロゲン化銀粒子では、 $10^{12}/\text{cm}^2$ 程度の吸着量の吸着色素の性質を調べることにより検討できることが示された¹⁾。

種々の吸着量で、臭化銀に吸着した色素 III の可視反射スペクトルを図 2 に示す。本研究で用いた臭化銀粉末の比表面積は 0.48 m²/g であるから、試料 B-a の吸着量は $1.1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ となるが、スペクトルでは、B-b あるいは B-c と比べて違いは認められない⁴⁾。したがって、臭化銀の欠陥部分が色素の写真作用に大きな影響を与える可能性を支持する結果は得られなかった。色素 I および V についても、同様の結果が得られた。

図 2 臭化銀粒子に吸着したメチレン・ブルーの可視反射スペクトル

a : 試料 B-a, b : B-b, c : B-c d : 試料 A

本研究では、第 6 報と第 7 報で増感色素に対して適用した方法を、減感色素へも適用して臭化銀への吸着現象を検討したが、減感色素も増感色素と同様に、臭化銀への吸着により分子構造および電子状態に大きな変化を受けないことが示され、増感色素と減感色素で、臭化銀への吸着現象に関する相違はとくに認められなかった。

(昭和 41 年 10 月, 化学関係学協会連合講演会発表, 東京)

*4 試料 A では、色素は二量体を形成し、吸収が短波長側に移っている。文献 2) 参照。

3) W. West, A. L. Gebbs, *J. Phys. Chem.*, 68, 837(1964).

4) E. G. McRae, *J. Phys. Chem.*, 61, 562 (1957).