種々のハロゲン化銀に対するシアニン色素の吸着^{*1,*2}

(昭和 41 年 12 月 22 日 受理)

谷 忠 昭・菊 池 真 一・早 水 克 行^{*3}

2,2'-キノシアニン(I)の AgX への吸着に対するハロゲンイオンの種類による影響を検討した。I の水溶液からハロゲン化銀への吸着では、ヨウ素塩の AgI への吸着を除いて、平衡濃度が 10^{-4} mol/l にいたるまで、Langmuir 型の単分子層吸着を示した。飽和吸着量と吸着熱は、I の臭素塩の AgI への吸着で、それぞれ 3.95×10^{-6} mol/m², 11.3 kcal/mol, 臭素塩-AgBr で 2.8×10^{-6} , 9.4, 塩素塩-AgCl で 2.0×10^{-6} , 8.6 であり、単位表面積あたりの吸着量は、吸着の強さに依存することがわかった。可視吸収スペクトルではハロゲンイオンによる違いはみられなかったが、赤外吸収スペクトルでは、ハロゲンイオンの相違などにより、CH 面外変角振動に分裂の有無を認め、ビフェニルでの同様の現象と対応させて考察した。その結果、I は溶液中では非平面性であるが、AgX 表面では平面性を保っていることが示唆された。

1 緒 言

著者らは、色素の写真作用の機構を考察するには、色素の電子状態に関する知識がきわめて重要であると考え、増感色素として代表的なシアニン色素の電子親和力やイオン化エネルギーを、分子軌道法の計算をもとにして求めてきた¹⁾。

しかし、色素は写真乳剤中でハロゲン化銀に吸着した状態で写真作用を行なうのであるから、色素の電子状態の知識を写真作用と結びつけて議論するのに先立って、色素の吸着状態について、十分な知見を得ておく必要がある。しかるに、従来色素の吸着に関して得られている知見は、吸着熱や吸着等温曲線などに基づく間接的なものが多く²⁾、決して十分ではない。そこで著者らは、吸着色素の可視吸収スペクトルの結果に基づいて、シアニン色素のハロゲン化銀への van der Waals 吸着性を検討した³⁾。

一般に、吸着現象はきわめて複雑であり、決定的な知見を与える手段が乏しい場合が多く、色素のハロゲン化銀への吸着も例外ではない。したがって、色素の吸着状態を把握するためには、多くの研究手段を用いて、いろいろの側面から吸着に関する種々の現象を観測し、それらの解析を積み重ねて、知識をより確かにしていくのが最良の道であろう。

従来、色素の吸着におけるハロゲンイオンの種類による影響は無視されがちであったが、ハロゲンイオンのちがいは色素のハロゲン化銀への吸着の挙動を観測すれば、色素の吸着現象に対する新しい側面を提供することになり、色素の吸着状態の議論に対し、興味深い材料を与えることが期待できる。

本研究では、シアニン色素として代表的な 2,2'-キノシアニンを取り上げ、ハロゲンイオンとして塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンの 3 種類を用いて、吸着等温曲線や吸着熱に加えて可

視および赤外スペクトルなどの直接的な手段を併用して、ハロゲン化銀への吸着現象を観測した。その結果、いくつかの興味深い結果が得られたので報告する。

2 試 料

ハロゲン化銀への吸着に用いた色素は、2,2'-キノシアニンであり、つぎの構造を有する。

X=I 2,2'-quinocyanine iodide (色素 I)
 Br 2,2'-quinocyanine bromide (色素 II)
 Cl 2,2'-quinocyanine chloride (色素 III)

これらは、日本感光色素研究所調製のもので、再結晶により精製した。

実験に用いたハロゲン化銀は、つぎのようにして調製した。1N 硝酸銀水溶液に 1N ハロゲン化カリウム水溶液を 10% 過剰に加え、生成した沈殿を傾斜法により 10 数回水洗し、微細な浮遊粒子を取り除き、沈降する粒子のみを取り出し、十分に乾燥して試料とした。乾燥後赤外吸収スペクトルを測定し、水および硝酸イオンが付着していないことを確かめた。操作はすべて安全灯下で行なった。

3 実 験

3.1 吸着量と平衡濃度の測定

褐色ガラス容器中に、既知量のハロゲン化銀粉末と既知量、既知濃度の色素溶液を加え、密封して暗所で 40°C の恒温槽の中で約 15 時間かきまぜたのち、遠心分離し、色素平衡濃度を比色定量して吸着量を求めた。吸着が平衡に達する時間は 1~2 時間であることが確かめられた。したがって、上記の吸着時間は、吸着平衡に達するには十分である。

比色定量には、伊藤超短波分光光度計 QU-3 を用いた。また、ハロゲン化銀の比表面積は、柴田化学の BET 表面積測定装置を用いて測定した。

3.2 可視吸収スペクトルの測定

色素の可視吸収スペクトルの測定には、島津自記分光光度計 IV-50 および MPS-50 を用いた。色素の吸着したハロゲン化銀粉末は、おもにそのまま反射スペクトルを測定して吸収を求めた。

*1 この報文を「写真の分光増感作用の研究(第 5 報)」とする。

*2 前報(第 4 報)、谷 忠昭、菊池真一、工化、70、817(1967)。

*3 Tadaaki TANI, Shin-ichi KIKUCHI, Katsuyuki HAYAMIZU 東京大学生産技術研究所工業電気化学および光学化学教室：東京都港区六本木。

1) 谷 忠昭、菊池真一、工化、69、2049 (1966)；工化、69、2053 (1966)；工化、69、2237 (1966)；工化、70、817 (1967)。

2) C. E. K. Mees, T. H. James, "The Theory of the Photographic Process (Third Edition)", Macmillan, New York (1966) p. 233.

3) 谷 忠昭、菊池真一、工化投稿中；谷 忠昭、菊池真一、日本写真学会、秋季講演会 (1965 年 10 月、京都)

一部は、400 kg/cm² の圧力をかけて錠剤とし、吸収スペクトルを測定した。波長校正は、高圧水銀灯およびディディミウム・ガラスフィルター (Corning #5120; Nd と Pr の混合物) を用いて行なった。

3.3 赤外吸収スペクトルの測定

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。色素結晶は KBr 錠剤法で、また色素溶液は溶媒にメタノールを用いて、約 10⁻² mol/l の濃度で 0.25 mm NaCl セルで測定した。色素の吸着したハロゲン化銀は、400 kg/cm² の圧力をかけて錠剤としたのち、測定した。

3.4 粉末 X 線回折の測定

色素の粉末 X 線回折の測定には、島津 X 線分析装置 GX-2 B を用いた。

4 吸着等温曲線と吸着熱

4.1 ハロゲン化銀粒子の比表面積

従来、ハロゲン化銀粒子の比表面積の測定には、色素吸着法が多く用いられてきたが^{3,4)}、Paddy により色素吸着法の不適当なことが指摘され⁵⁾、気体の吸着を利用した BET 法による表面積測定法が適当であることが示された⁶⁾。本研究では、窒素ガスの吸着による BET 法を用いた。脱気のさいに、加熱による粒子生長を防ぐため、脱気は 150°C 以下で行ない⁴⁾、試料には光が当たらない状態で測定した。実験に用いたハロゲン化銀粒子の比表面積はつぎのとおりである。

塩化銀：0.63 m²/g

臭化銀：0.48 m²/g

ヨウ化銀：0.38 m²/g

4.2 吸着等温曲線

2,2'-キノシアニン (色素 I, II, III) のハロゲン化銀への吸着を、ハロゲンイオンをいろいろ違えて行ない、吸着量と平衡濃度を測定し、それぞれについて吸着等温曲線を作製した。色素 II の臭化銀への吸着における、平衡濃度と吸着量を表 1 に、吸着等温曲線を図 1 に示す。

図 1 にみるように、吸着等温曲線は Langmuir 型である。すなわち、

$$\frac{C}{x} = \frac{C}{M} + \frac{b}{M} \quad (1)$$

ここで、C は色素の平衡濃度、x は吸着量、M は飽和吸着量、そ

表 1 色素 II の臭化銀への吸着における平衡濃度と吸着量

実験番号	平衡濃度 (mol/l)	吸着量 (mol/m ²)	被覆率 (%)
1	~0*	4.32×10 ⁻⁸	1.5
2	~0*	3.12×10 ⁻⁷	11
3	~0*	3.52×10 ⁻⁷	13
4	~0*	5.34×10 ⁻⁷	19
5	~0*	5.61×10 ⁻⁷	20
6	2.2×10 ⁻⁸	8.58×10 ⁻⁷	31
7	4.0×10 ⁻⁸	1.93×10 ⁻⁶	69
8	2.9×10 ⁻⁶	2.01×10 ⁻⁶	77
9	1.0×10 ⁻⁵	2.38×10 ⁻⁶	85
10	2.9×10 ⁻⁵	2.62×10 ⁻⁶	94
11	6.4×10 ⁻⁵	2.70×10 ⁻⁶	96
12	4.1×10 ⁻⁵	2.80×10 ⁻⁶	100

* 平衡濃度がきわめて小さく、定量できなかった。

4) A. M. Kragh, R. Peacock, G. S. Reddy, *J. Phot. Sci.*, 14, 185 (1966).

5) J. F. Paddy, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1325 (1964).

図 1 色素 II の臭化銀への吸着における吸着等温曲線

図中の数字は実験番号

図 2 C と C/x の関係 (色素 II の臭化銀への吸着)

図中の数字は実験番号

して b は定数である。そこで、表 1 の値について、C/x を C に対して目盛って図 2 に示した。図にみるように、色素 II の臭化銀に対する吸着は (1) 式を満たし、Langmuir 型の吸着であることが確かめられた。図 2 の直線の傾きから、飽和吸着量は 1.34 × 10⁻⁶ mol/g (2.8 × 10⁻⁶ mol/m²) となり、色素 1 分子の占有面積は 60 Å² と求められた。

同様に、色素 III の塩化銀への吸着における、平衡濃度と吸着量を表 2 に示し、吸着等温曲線を図 3 に示した。また、C/x を C に対して目盛り、図 4 に示す。図 3 および図 4 から明らかに、この場合も Langmuir 型の吸着である。図 4 の直線の傾きから、飽和吸着量は 1.26 × 10⁻⁶ mol/g (2.0 × 10⁻⁶ mol/m²) で、色素 1 分子の占有面積は、83 Å² と求まった。

West らによれば⁶⁾、色素分子のハロゲン化銀への吸着には、flat-on, edge-on, end-on の三つが考えられ、それぞれの場合の色素分子の占有面積は単分子層吸着ではつぎのとおりである。

表 2 色素 III の塩化銀への吸着における平衡濃度と吸着量

実験番号	平衡濃度 (mol/l)	吸着量 (mol/m ²)	被覆率 (%)
1	1.2×10 ⁻⁸	9.5×10 ⁻⁸	4.8
2	2.8×10 ⁻⁸	1.8×10 ⁻⁷	9
3	7.9×10 ⁻⁷	3.4×10 ⁻⁷	17
4	1.25×10 ⁻⁶	1.74×10 ⁻⁶	87
5	5.64×10 ⁻⁶	1.82×10 ⁻⁶	91
6	7.15×10 ⁻⁶	1.95×10 ⁻⁶	98

6) W. West, B. H. Carroll, D. H. Whitcomb, *J. Phys. Chem.*, 56, 1054 (1952).

図3 色素Ⅲの塩化銀への吸着に対する吸着等温曲線
図中の数字は実験番号

図4 C と C/x の関係 (色素Ⅲの塩化銀への吸着)
図中の数字は実験番号

flat-on : 140 Å²

edge-on : 70 Å²

end-on : 35 Å²

したがって、色素Ⅱの臭化銀への吸着および色素Ⅲの塩化銀への吸着は単分子層吸着であり、色素分子の占有面積の値は、edge-on 吸着であることを示唆している。表3に示した組合せについて、平衡濃度が 10^{-4} mol/l まで、単分子層吸着であることが確かめられた。

表3 2,2'-キノシアニンのハロゲン化銀への吸着

[吸着条件]

ハロゲン化銀：ハロゲンイオン 10% 過剰で調製した試料，溶媒：水，pH=7~9 (0.02 N NaOH 水溶液を添加して調整した)，平衡濃度：0~ 10^{-4} mol/l

吸着媒 色素	ヨウ化銀	臭化銀	塩化銀
I	多分子層吸着	Langmuir 型単分子層吸着	Langmuir 型単分子層吸着
II	Langmuir 型単分子層吸着	"	"
III	"	"	"

色素分子の占有面積を表5に示す。ハロゲン化銀表面では、シアニン色素は窒素原子 (NR^+) をハロゲン化銀表面に向けて、ハロゲンイオン (X^-) と引合って吸着していると考えられている^{3,7)}。したがって、end-on 吸着の可能性は小さいといえる。この点を考慮すると、表5の値は edge-on 単分子層吸着を示唆し

ているといえる。

ところが、色素Ⅰのヨウ化銀に対する吸着の場合にだけ、他と異なり多層吸着が認められた。色素Ⅰ, II, IIIのヨウ化銀への吸着における平衡濃度と吸着量を表4に示す。また、吸着等温曲線を

表4 2,2'-キノシアニンのヨウ化銀への吸着における平衡濃度と吸着量

実験番号	平衡濃度 (mol/l)	吸着量 (mol/m²)	被覆率 (%)
1	~0	3.21×10^{-8}	0.8
2	2.5×10^{-8}	7.09×10^{-7}	18
3	1.58×10^{-7}	4.03×10^{-6}	102
4	2.96×10^{-7}	6.39×10^{-6}	160
5	8.88×10^{-7}	1.45×10^{-5}	370
6	2.99×10^{-6}	2.25×10^{-5}	570
7 ^{a)}	8.23×10^{-5}	3.50×10^{-6}	89
8 ^{b)}	1.14×10^{-4}	3.95×10^{-6}	100

a) 色素Ⅲのヨウ化銀への吸着

b) 色素Ⅱのヨウ化銀への吸着

図5 色素Ⅰ, II, IIIのヨウ化銀への吸着に対する吸着等温曲線

図中の数字は実験番号

a : 色素Ⅰのヨウ化銀への吸着, b : 色素Ⅱ, IIIのヨウ化銀への吸着

図6 C と C/x の関係 (色素Ⅰ, II, IIIのヨウ化銀への吸着)

図中の数字は実験番号

a : 色素Ⅰのヨウ化銀への吸着, b : 色素Ⅱ, IIIのヨウ化銀への吸着

図5に、また C と C/x との関係を図6に示す。色素のヨウ化銀への多層吸着は、園池、岡部らの結果とよく対応している⁸⁾。

ヨウ化銀へ多層に吸着した色素Iの赤外および可視吸収スペクトルには、いずれも単分子層吸着した色素のものとちがいはみられなかった。ヨウ化銀へ多層吸着した色素Iの可視反射スペクトルは図10に示してある。色素結晶のスペクトルとは明らかに異なるが、単分子層吸着色素とは類似のスペクトルを与えている。

4.3 粉末X線回折による色素の多層吸着の検討

ヨウ化銀に対する色素Iの多層吸着を調べるために、ハロゲン化銀の粉末X線の色素吸着による変化を検討した。その結果、臭化銀および塩化銀では、色素吸着によるX線回折像の変化はみられなかった。しかし、ヨウ化銀では、色素Iの吸着によりX線回折像に変化が認められた。色素Iの結晶、ヨウ化銀および色素Iが11層吸着したヨウ化銀のX線回折像を図7に示す。色素の吸

図7 色素の吸着によるヨウ化銀のX線回折像の変化

a: 色素Iが11層吸着したヨウ化銀, b: ヨウ化銀, c: 色素Iの結晶

着したヨウ化銀では、面間隔 $d=3.52 \text{ \AA}$ と $4.00 \text{ \AA}$ の回折線が強まり、 $d=3.72 \text{ \AA}$ の回折線にも変化がみられる。これは園池、岡部の結果と対応している⁸⁾。これらの回折線は色素結晶のものとも異なるので、色素結晶の析出が起きているためではない。上記の面間隔は、それぞれヨウ化銀の六方晶系の(101)、同じく(100)、同じく(002)または立方晶系の(111)に対応している。このため園池、岡部は、上記の回折線はヨウ化銀の結晶格子に沿って、規則正しく配列しながら多層吸着した色素層に基づくものであると考えている⁸⁾。図7の回折線を与えた試料では、色素吸着は平均わずか11層であるから、園池、岡部らの考えが正しいならば、ヨウ化銀の特定表面に対する色素Iの多層吸着が示唆される。

4.4 吸着熱

4.2にみたように、2,2'-キノシアニンのハロゲン化銀への吸着は、Langmuir型で、(1)式を満足する。したがって、 C に対して C/x を目盛ると、図2、図4、図6にみるように直線となり正の切片を与える。

ところで、Euckenによれば、この切片から次式により吸着熱 Q を求めることができる⁹⁾。

$$Q = -2.3 RT \log \left(\frac{b}{M} \cdot 2r_a \right) \quad (2)$$

ここで、 b/M は切片、 $2r_a$ は吸着層の厚さを意味する。2,2'-キノシアニンのハロゲン化銀上の吸着層の厚さは、一般に、 $7.7 \text{ \AA}$ とされている⁹⁾。2,2'-キノシアニンのハロゲン化銀への吸着がLangmuir型であるとして、(2)式から求めた吸着熱を表5に示す。飽和吸着量および占有面積の測定値を同時に示し、吸着熱との関係を考察した。

表5 2,2'-キノシアニンのハロゲン化銀への吸着における吸着熱と飽和吸着量

色素	吸着媒	切片 (mol^2/l)	吸着熱 (kcal/mol)	R	飽和吸着量 (mol/m^2)	占有面積 ($\text{\AA}^2$)	格子定数 ($\text{\AA}$)
I	AgI	0.034	11.1	23.51	—	—	6.47 ^{a)}
II, III	AgI	0.025	11.3	—	3.95×10^{-6}	42	4.59 ^{b)}
II	AgBr	0.50	9.4	19.45	2.8×10^{-6}	60	5.77
III	AgCl	1.8	8.6	13.65	2.0×10^{-6}	83	5.55

a) 六方晶系

b) 立方晶系

すでに、可視吸収スペクトルの結果からシアニン色素はハロゲン化銀に対し van der Waals 吸着することが確かめられ⁹⁾、その結果から、色素および吸着媒の分極率が大きいほど吸着が強いことが示唆された⁹⁾。そこで、ハロゲン化銀の分極率の目安として、分子屈折に相当するつぎの値から吸着熱の大きさを検討した。

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (3)$$

ただし、 n は屈折率、 M は式量、 ρ は密度を表わす。一般の分子では、 R は分極率に比例することがわかっているので、ハロゲン化銀の場合も同様と考えてよいであろう。したがって、 R が大きいほど吸着熱が大きいことが期待されるが、表5の結果はまさにこの関係を満足しており、上記の結果⁹⁾を支持している。

飽和吸着量は、ハロゲン化銀の単位表面積あたりで、ハロゲンイオンにより異なる値を示した。表5より明らかに、飽和吸着量はハロゲン化銀の格子定数とは関係がなく、吸着熱と密接な相関が認められる。すなわち、ハロゲン化銀の単位表面積あたりの色素の飽和吸着量は、吸着が強いほど多いことが明らかにされた。

5 可視および赤外吸収スペクトルによる吸着状態の検討

シアニン色素の吸着したハロゲン化銀粒子を、可視あるいは赤外分光光度計にかけてスペクトルを測定する場合には、測定しやすい形態に試料を調製しなければならない。そのさい、色素の吸着状態に変化が起らないようにする必要がある。試料の調製の過程で問題になる二、三の点について検討した。

水溶液などからハロゲン化銀に吸着させた色素の分光スペクトルは、試料を乾燥させて測定した。4で検討した吸着等温曲線や吸着熱は、乾燥前の吸着色素の性質に対応するが、可視あるいは赤外吸収スペクトルの結果は乾燥後の吸着色素の性質に対応するため、乾燥前と乾燥後(すなわち水の存在の有無)での色素の吸

8) 園池実寛, 岡部秀夫, 応用物理, 26, 392(1957); 26, 397(1957).

9) E. Günther, E. Moisar, J. Phot. Sci., 13, 280 (1965); A. Eucken, Grundriss d. phys. Chemie, 6, Aufl., 355 (1948).

図8 乾燥による塩化銀に吸着した色素Ⅲの可視反射スペクトルの変化

1:乾燥前, 2:乾燥途中, 3:乾燥後

着状態の変化を検討する必要がある。図8には、塩化銀に吸着した色素Ⅲの乾燥の進行に伴う可視反射スペクトルの変化を示した。図より明らかに、579 mμ にみられる J 会合体の吸収は乾燥の進行とともに小さくなり、538 mμ の単量体の吸収は大きくなっている。これは色素Ⅱの臭化銀に対する吸着および色素Ⅰのヨウ化銀への吸着についても顕著に認められた。すなわち、吸着色素は水の存在する状態ではより会合しやすいことが認められた。したがって、同一吸着量でも、乾燥前の水の存在する状態のほうが、乾燥後に比べて会合の度合いが大きいことが明らかにされた。

つぎに色素の吸着したハロゲン化銀粒子を乳パチで粉碎したさいの色素の吸着状態の変化を検討した。図9に色素Ⅲが塩化銀に吸着した試料を粉碎した場合の可視反射スペクトルの変化を示した。図より明らかに、579 mμ の J 会合体の吸収は粉碎によって消失し、544 mμ の単量体の吸収が強くなる。色素Ⅱの臭化銀への吸着および色素Ⅰのヨウ化銀への吸着についても同じことが確

図9 粉碎による塩化銀に吸着した色素Ⅲの可視反射スペクトルの変化

1:未粉碎, 2, 3:粉碎した試料

かめられた。すなわち、粉碎によって色素の会合体は破壊されることが明らかにされた。本研究では、色素の吸着したハロゲン化銀は一切粉碎せずにスペクトルを測定した。

ハロゲン化銀粒子に圧力をかけて錠剤にした場合の吸着色素の状態の変化は、可視あるいは赤外スペクトルを用いても調べることは不可能だった。圧力による色素の吸着状態の変化をできるときに防ぐため、可視吸収スペクトルは粉末のまま反射スペクトルを測定し、赤外吸収スペクトルは比較的低い圧力 (400 kg/cm²) で錠剤にして測定した。

5-1 可視吸収スペクトルによる色素の吸着状態の検討

色素Ⅰの吸着したヨウ化銀および色素Ⅱの吸着した臭化銀の可視反射スペクトルを、それぞれ図10および図11に示す。低吸着量での吸収は、溶液状態のものと類似しており、孤立状態で吸着した色素によるものと考えられており²⁾、Mバンドと呼ばれる³⁾。また、高吸着量の場合に長波長側に新しく現われる吸収

図10 ヨウ化銀に吸着した2,2'-キノシアニンの可視反射スペクトル

1:色素Ⅰが0.8%吸着したAgI, 2:色素Ⅲが89%吸着したAgI, 3:色素Ⅰが370%吸着したAgI

図11 臭化銀に吸着した色素Ⅱの可視反射スペクトル

1:被覆率1.5%, 2:13%, 3:20%, 4:31%, 5:100%

は、色素の会合体（J 会合体と呼ばれる）に基づくものとされ、J バンドと呼ばれている²⁾。M バンドや J₂ バンドの吸収極大波長は、溶媒や吸着媒によりわずかに変化する。これらの吸収波長のずれを検討することにより、色素とハロゲン化銀との相互作用の性質や色素の会合体の様子を知ることができる。色素 I, II, III の種々の状態での吸収波長の測定値を表 6 に示す。ハロゲン化銀に吸着した色素の吸収波長は、おもに色素の吸着したハロゲン化銀の反射スペクトルを測定して求めた。

表 6 2,2'-キノシアニンの J バンドと M バンドの吸収極大波長

色 素	溶媒または吸着媒	J バンド (m μ)	M バンド (m μ)
I, II, III	水	575	524
I, II, III	エタノール	なし	525
I	ヨウ化銀	578~580	542(—) ^{a)}
II	臭化銀	578~580	544(557) ^{a)}
III	塩化銀	578~580	538(553) ^{a)}

a) 色素の吸着したハロゲン化銀を、400 kg/cm² の圧力で錠剤とし、吸収スペクトルを測定した。

M バンドは吸着媒や溶媒の影響を大きく受けて、吸収波長はかなり変化する。これはすでに、電子スペクトルの溶媒効果の立場から十分に説明され、その結果、色素とハロゲン化銀との相互作用は、クーロン力と van der Waals 力に基づくことが明らかにされた³⁾。

M バンドに比べて、J バンドは強い遷移モーメントをもつにもかかわらず²⁾、溶媒や吸着媒による吸収波長の変化はごくわずかである。一般に、電子スペクトルの溶媒効果は、溶質を取りまく溶媒の屈折率と誘電率で決められ、それによる吸収波長のずれの大きさは、遷移モーメントが大きいほど大きく、溶質分子を置く空洞の体積が大きいほど小さい¹⁰⁾。したがって、J 会合体はかなり多数の色素分子の集合体であると考えられ、J 会合体は 2 分子会合体ではなく 2 分子以上の会合体であるとする考え²⁾ を支持しているものと思われる。

J バンドの位置は、ハロゲンイオンの相違によってとくに顕著な影響を受けているとはみうけられない。

5.2 赤外吸収スペクトルによる色素の吸着状態の検討

色素 III の結晶、メタノール溶液および塩化銀に吸着した状態の赤外吸収スペクトルを図 12 に示す。図にみるように、全波数域にわたってとくに大きな吸収の変化はみられない。色素 I および II についても同様の結果が得られた。これらは 2,2'-キノシアニンのハロゲン化銀への van der Waals 吸着を支持している。

700~900 cm⁻¹ の吸収に変化がみられたので検討した。700~900 cm⁻¹ 付近のスペクトルの様子を図 13 に示す。隣接水素原子数から判断して、800~830 cm⁻¹ にみられる吸収は、図 14 の A の部分、750~780 cm⁻¹ の吸収は B の部分の CH 面外変角振動 (π_{CH}) と帰属される。

色素 I の結晶や吸着色素では、A, B とともに π_{CH} に分裂はみられないが、メタノール溶液中では A の π_{CH} に分裂がみられる。このような π_{CH} の分裂は、ビフェニルでも観測されており、赤外不活性な振動が、溶液中での分子の非平面性により対称性がくずれて活性になるとする考え¹¹⁾、オルト位の水素原子同志の立体障害であるとする考えが提出されているが¹²⁾、結論は出てい

図 12 色素 III の種々の状態での赤外吸収スペクトル

a : 色素 III が 87% 吸着, b : 色素 III の結晶, c : 色素 III のメタノール溶液, 斜線部分は溶媒の吸収

図 13 2,2'-キノシアニンの種々の状態での CH 面外変角振動

a : 色素 II が飽和吸着した臭化銀, b : 色素 I の結晶, c : 色素 II の結晶, d : 色素 III の結晶, e : 色素 III のメタノール溶液

図 14 2,2'-キノシアニンの分子構造

いようである。キノシアニンの場合も同様の原因で分裂するものと思われる。キノシアニンは C_{2v} の対称性を有し、 π_{CH} の振動には赤外活性な B_2 と赤外不活性な A_2 の振動がある¹³⁾。メタノール溶液では A の π_{CH} が分裂し、B では分裂がみられないこと

12) 及川 浩, 日本化学会 第 19 年会 講演予稿集 I (1966) p. 74.

13) 水島三一郎, 島内武彦, “赤外線吸収とラマン効果”, 共立出版 (1959) p. 95.

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

11) 奥田智子, 及川 浩, 日化, 86, 366 (1965).

から、溶液中では平面性がくずれ、3 と 3' の水素の立体障害の結果、 B_2 と A_2 の π_{CH} の振動数に差が出るため分裂すると考えることもできる。吸着色素では、いずれも A, B とともに π_{CH} に分裂がみられないことから吸着色素分子が平面性を保っている可能性が示唆できる。

分子の平面性と蛍光強度の間には密接な関係があるものと考えられている。キノシアニンが、溶液中では蛍光を発しないが、シリカゲルなどに吸着したときには強く蛍光を発する事実¹⁴⁾を、吸着色素分子の平面性の問題と関連させて考察するのも興味深い。

色素結晶のスペクトルでは、色素 I では分裂はみられないが、色素 II および III では A, B とともに π_{CH} が分裂している。これは溶液中での π_{CH} の分裂とは原因が異なるものと思われる。これについても、ビフェニルで同様の現象が認められる。すなわち、*p-p'*-ジクロロビフェニルと *p-p'*-ジブロムビフェニルでは π_{CH} に分裂がみられるが、*p-p'*-ジヨードビフェニルでは π_{CH} に分裂はみられない¹⁵⁾。これも原因はまだ明らかにされていないが、置換基のちがいで結晶型が異なるためではないかと考えられている¹⁵⁾。

以上のように、 π_{CH} の分裂に関して興味ある現象が観測された。原因が明らかになれば、色素分子の平面性や吸着構造に関してなんらかの知見が得られるものと期待されるため、検討中である。ビフェニルとの対応により明らかなように、キノシアニンの π_{CH} の分裂の有無は、色素分子の平面性、立体障害あるいは結晶構造の違いなどがその原因と考えられよう。前記の結果とも考えあわせると、 π_{CH} の分裂が色素のハロゲン化銀への化学吸着性や分子構造上の大きな変化を示すものとは考えられない。

6 結 び

2,2'-キノシアニンのハロゲン化銀への吸着現象に対するハロゲンイオンの影響をいろいろな角度から検討し、つぎのようないくつかの興味ある結果を得ることができた。

(1) 2,2'-キノシアニンの水溶液からハロゲン化銀への吸着

- 14) W. West, "Scientific Photography (Proc. Intern. Colloq. Liège, 1959)", H. Sauvenier, ed., Pergamon Press, New York (1962) p. 557.

は、Langmuir 型の吸着等温曲線を示し、単分子層飽和吸着を示す。これは、色素 I のヨウ化銀への吸着を除く、すべてのハロゲンイオンの組合わせで確かめられた。

(2) 2,2'-キノシアニンのハロゲン化銀への吸着熱は

の順であった。これは、色素とハロゲン化銀との相互作用が van der Waals 力に基づくものとして説明できる。

(3) 2,2'-キノシアニンのハロゲン化銀に対する飽和吸着量は、ハロゲン化銀の単位表面積あたり、 $AgI (3.95 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2) > AgBr (2.8 \times 10^{-6}) > AgCl (2.0 \times 10^{-6})$ の順で、吸着の強さに依存している。

(4) ハロゲン化銀に吸着した 2,2'-キノシアニンの可視吸収スペクトルは、Mバンドも Jバンドも、ハロゲンイオンが異なっても類似のスペクトルを与えた。

(5) 種々の状態における 2,2'-キノシアニンの赤外吸収スペクトルを測定したところハロゲンイオンの相違により、CH 面外変角振動に分裂の有無を認め、ビフェニルでの同様の現象と対応させて考察した。その結果、2,2'-キノシアニン分子は、溶液中では非平面性であるが、ハロゲン化銀表面では平面性を保っていることが示唆された。この現象の解析をさらに進めることにより、色素分子の平面性や吸着構造についての知見が得られるものと期待される。

上記のように、2,2'-キノシアニンのハロゲン化銀への吸着において、ハロゲンイオンの相違による吸着の挙動の違いをいくつか観測し、これに基づいて色素の吸着状態について考察を行なった。上記の事実は色素の吸着状態やハロゲン化銀との相互作用についての本質的な相違を示すものではなく、ハロゲンイオンが異なっても類似の吸着状態にあると考えるのが妥当であろう。

(1966 年 5 月, 日本写真学会春季講演会発表)

本研究を行なうにあたり、終始ご指導をいただいた東京大学工学部本多健一助教授、X線回折の測定で御協力いただいた東京大学生産技術研究所本間禎一助教授、神奈川大学工学部浜野裕司助教授、ハロゲン化銀の表面積測定で御協力いただいた東京大学生産技術研究所河添研究室に感謝いたします。