ピロメリット酸ジ無水物とフェニルホスフィニリデン-ビス-(アミノアリールアミン) から含リンポリイミドの合成^{*1,*2}

(昭和 42 年 11 月 15 日 受理)

横山 正明・紺屋 栄^{*3}

含リンポリマー研究の一環として数種の含リンポリイミドをフェニルホスフィニリデン-ビス-(アミノアリールアミン) とピロメリット酸ジ無水物の縮合からえた。フェニルホスフィニリデン-ビス-(アミノアリールアミン) ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}_2$) と

しては, $\text{R} =$ をえらんだ。比較のために脂肪族原子団を含むものとして, ヘキサメチレンジアミン 1 種を用いた。この反応は, 重付加による第 1 段の反応と, 脱水による重縮合の第 2 段の反応である。第 1 段で生成した重付加体の示差熱分析と赤外吸収スペクトル測定の追跡により, 第 2 段の重縮合は 100~200°C の温度範囲で進むことがわかった。えられたポリマーはいずれも, 360°C までは明確な融点を示さず, またすべての有機溶媒にも不溶である。400°C まではきわめてわずかな酸化によると考えられる分解を示し, 500~600°C の間で急激に分解する。またこれらのポリマーの難燃性を調べた。第 1 段付加体の 30% ジメチルアセトアミド (DMA) 溶液を一定の大きさの口紙に含浸させ, 200°C 以下で数時間, イミド化と乾燥を行ない, 試験片として用いた。バーナーの炎中では徐々に燃焼するが, 炎外に出すとただちに消炎する程度の難燃性を示した。

1 緒 言^{*4}

ピロメリット酸ジ無水物とジアミン類から耐熱性のすぐれたポリイミドがえられることは, すでに西崎^{1,2)}, 岩倉³⁾, 卯西⁴⁾, 北条⁵⁾, Edward^{6,7)}, Endrey⁸⁾, Jones⁹⁾, Sroog¹⁰⁾, Bower¹¹⁾ らに

より報告されている。ジアミン類も各種のものが用いられ, えられたポリイミドの性質についても比較検討されている。これらのポリイミドの特性は耐熱性にすぐれていることである。西崎らの示差熱分析による研究結果の報告では 400°C までは安定である²⁾。ジアミン中に金属, あるいは類金属などを含む構造のジアミンを用いれば, 耐熱性ととも難燃性をも付与しうることが予想される。著者らは数種の文献未載の新化合物, フェニルホスフィニリデン-ビス-(アミノアリールアミン) (含リンジアミンと総称する) を合成し, ピロメリット酸ジ無水物との重縮合反応を試み, 主鎖中にピロメリットイミド環と, P-N 結合を含むポリイミドを合成し, これらの性質を明らかにした。これらのポリイミドと比較のため脂肪族のものとして, ヘキサメチレンジアミンを含むもの 1 種を用いた。この反応は第 1 段の付加反応で, 含リンポリアミド酸が生成し, つづいて加熱により重縮合して, 含リンポリイミドとなる。(1) 式。

12) 日特公, 昭 39-30060.

*1 この報文を「含リンポリマーに関する研究(第 7 報)」とする。

*2 前報(第 6 報), 横山 正明, 紺屋 栄, 工化, 70, 1836 (1967)。

*3 Masaaki YOKOYAMA, Sakae KONYA 工学院大学工業化学教室: 東京都新宿区角善。

*4 著者らが本実験を進めている間にジアミン, の R₁, R₂に -Si-, -O-Si-O-, -P(=O)-, -O-P(=O)-O- などを含むジアミン類とピロメリット酸ジ無水物との反応に関するジュボン社の特許¹²⁾が公告された。著者らの用いたフェニルホスフィニリデン-ビス-(アミノアリールアミン)を用いた研究例は未だ見あたらない。

1) 西崎俊一郎, 不可三 晃, 工化, 66, 382 (1963).
 2) 西崎俊一郎, 不可三 晃, 工化, 68, 1756 (1965).
 3) 岩倉義男, 今井淑夫, 第 14 回高分子年会講演要旨集, p. 100 (1965).
 4) 卯西昭信, 辻村隆幸, 有機合成化学, 23, 1028 (1965).
 5) 北条舒正, 白井汪芳, 鈴木 彰, 工化, 69, 253 (1965).
 6) W. M. Edwards, A. L. Endrey, B. P., 903271 (1962); B. P., 903272 (1962).
 7) W. M. Edwards, I. M. Robinson, U. S. P., 2710853.
 8) A. L. Endrey, Can. P., 645073 (1962); Can. P., 659328 (1963).
 9) J. I. Jones, F. W. Ochynski, F. A. Rackley, Chem. Ind. 81, 1686 (1962).
 10) C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edward, K. L. Olivier, J. Polymer Sci., A, 3, 1373 (1965).
 11) G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci. A, 1, 3135 (1963).

表 1 フェニルホスフィニリデン-ビス-(アミノアリアル(アルキル)アミン)の合成結果

H ₂ N-R-NH ₂			C ₂ H ₅ POCl ₂		溶 媒		反 应 条 件					收量 (g)	收率 (%)	融 点 (℃)	分 析 值 (%)				性 状
(R)	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(種類)	(ml)	C ₆ H ₅ POCl ₂ の 滴 下		反 应		計算値				実測値	計算値	実測値		
								(℃)	(min)	(℃)	(hr)
23.2	0.21	5.0	0.025	CH ₂ Cl ₂	1000	2	80		2~20	5	4.9	61.9	145~150	9.17	9.30	16.57	16.07	淡 赤 色 粉
24.0	0.22	5.5	0.028	CH ₂ Cl ₂	400	1~3	20		3~10	2	1.8	19.8	123~125	9.17	8.93	16.57	16.78	白色粉末
25.0	0.14	3.5	0.018	CH ₂ Cl ₂	470	5	20		5~18	2	7.3	83.1	172~175	6.31	6.16	11.42	11.23	黄色粉末
21.0	0.10	3.0	0.0154	CH ₂ Cl ₂	200	5~6	30		6~18	4	5.2	61.8	138~141	5.61	5.30	10.26	10.46	白色粉末
22.2	0.091	2.8	0.014	CH ₂ Cl ₂	300	0~1	40		1~15	6	3.4	46.2	121~123	5.08	5.16	9.06	8.93	〃
24.8	0.10	3.0	0.0154	CH ₂ Cl ₂	250	7~8	30		8~20	3	5.1	75.8	120~123	5.97	5.61	10.80	10.92	〃
10.0	0.04	1.2	0.006	THF	200	3~6	30		5~20	5	2.4	59.2	153~155	5.01	5.23	9.06	10.26	〃
18.1	0.16	5.0	0.025	CHCl ₃	300	0	30		0	1	6.5	70.6	148~152	8.75	8.09	15.82	15.86	淡 黄 色

アミン) 類は、フェニルホスホン酸ジクロリドと大過剰のジアミン類を用い、0°C 付近の低温で反応を開始し、10°C 以下で所定時間反応させ、非溶媒を用いる沈殿法と洗浄法で精製して合成した。その結果をまとめて表 1 に示す。代表例としてフェニルホスフィニリデン-ビス-(4-アミノフェニルアミン) の合成実施例を述べる。

2 実 験

2.1 ピロメリット酸ジ無水物

ピロメリット酸ジ無水物 (PMDA と略称) を無水酢酸から 2 回再結晶した後、減圧下 3~4 mmHg で昇華精製した。mp 285~286°C (文献値¹³⁾ 286°C)。

2.2 フェニルホスホン酸ジクロリド¹⁴⁾

既報にしたがって三塩化リンとベンゼンから、フェニルジクロロホスフィンを合成し、五酸化リンと塩素で酸化してフェニルホスホン酸ジクロリドとした。bp 125°C/10 mmHg。

2.3 ジアミン類

m-フェニレンジアミン：市販品を窒素気流中で蒸留した。mp 63°C (文献値 62~63°C)。

p-フェニレンジアミン：市販 1 級品をエタノールより再結晶。mp 145~146°C (文献値 145~147°C)。

ベンジジン：市販 1 級品をエタノールより再結晶。mp 127°C (文献値 127~129°C)。

o-トリジン：市販 1 級品をエタノールより再結晶。mp 129~130°C (文献値 129~131°C)。

o-ジアニシジン：市販 1 級品をエタノールより再結晶。mp 135~137°C (文献値 137~138°C)。

4,4'-ジアミノジフェニルメタン：市販 1 級品をエタノールより再結晶。mp 92~93°C (文献値 93°C)。

4,4'-ジアミノジフェニルスルホン：市販 1 級品をメタノールより再結晶。mp 174~175°C (文献値 175~176°C)。

ヘキサメチレンジアミン：市販 1 級品をエタノールより再結晶。mp 41.5°C (文献値 42°C)。

2.4 フェニルホスフィニリデン-ビス-(アミノアリアル(アルキル)アミン)の合成

フェニルホスフィニリデン-ビス-(アミノアリアル(アルキル)

図 1 含リンジアミンの赤外吸収スペクトル H₂N-R-NH

13) J. Braun, G. Lemke, *Ber*, 57, 682 (1924).

14) 横山正明, 紺屋 栄, 工化, 69, 2332 (1966).

温度計, 滴下漏斗, カキマゼ器を取り付けた四つ口フラスコを用い, *p*-フェニレンジアミン 23.2 g (0.21 mol) を 800 g の塩化メチレンに溶解した溶液を氷浴で 0°C に冷却し, この中にフェニルホスホン酸ジクロリド 5.0 g (0.025 mol) を塩化メチレン 200 g に溶解した溶液を徐々に滴下した。滴下時間 80 分, 2~20°C で 5 時間かきまぜ反応させた。反応沈殿物をろ別し, 5% カセイソーダ溶液で洗浄し, 塩化メチレンで十分に洗浄, 乾燥後, ジメチルアセトアミドに溶解し 5% 溶液とし, 20 倍量のエーテルで再沈殿し, 真空乾燥した。

以上の合成した, 含リンジアミン類の赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。

2.5 重合反応

温度計, 窒素導入管, カキマゼ器をつけた四つ口フラスコにフェニルホスフィニリデン-ビス-(アミノアリアルール(アルキル)アミン) の DMA 溶液を 60°C 以下で所定時間, 等モルの PMDA とかきまぜ反応させた後, アセトンで再沈殿し, 生成した固形物を所定量のジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解し, これを 200°C で数時間加熱した。つづいて生成した沈殿をろ別分離して 4 mmHg 減圧下に約 4 時間 200~250°C で加熱し縮合を完結させた。

3 結果と考察

3.1 PMDA とフェニルホスフィニリデン-ビス-(アミノアリアルール(アルキル)アミン) との重付加反応

PMDA と種々の含リンジアミンとの重付加反応の結果を表 2 に示す。含リンジアミンの DMA 溶液に, PMDA を少量ずつ固体のまま, はげしくかきまぜながら加え, できるだけ短時間に均一溶液になるようにした。溶媒としては, DMA, ジメチルホルムアミド (DMF)*5, DMSO などが使用できるが, DMSO を用いると, ポリアミド酸のアセトンによる再沈殿過程において, やや DMA などと比べ沈殿しにくいようである。反応はかなり発熱して進行する。反応温度は 10~60°C の範囲で行なったが, 高い温度で行なった付加体の方が粘度は高いものがえられる。えられたポリアミド酸は, いずれも, DMF, DMA, DMSO などの極性溶媒に可溶である。濃硫酸にも可溶である。アルカリ溶液には一部可溶である。つぎにこれらのポリアミド酸の赤外吸収スペクトル測定の結果, いずれも, アミド I, アミド II の吸収の他にカルボ

ン酸の C=O にもとづく伸縮振動が 1715 cm⁻¹ に明瞭にみられ, P=O の吸収がカルボキシル基の影響を受けて, 70~50 cm⁻¹ の低位置に移動して 1180~1110 cm⁻¹ にみられる。代表例として *p*-フェニレンジアミン, 4,4'-ジアミノジフェニルメタンからえられた含リンジアミンと PMDA からえられた。ポリアミド酸の赤外吸収スペクトルを図 2 の (A) に, これらの脱水縮合により生成したポリイミドの吸収 (B) とともに示す。アミドイミドはともに C=O にもとづく吸収が 1710~1650 cm⁻¹ に存在し, 五員環イミドには特に 1770 cm⁻¹ にも吸収が存在する。ポリアミド酸 (A) にはカルボン酸の吸収も重なって 1710 cm⁻¹ 付近に吸収がみられるが, (B) のように 1800~1770 cm⁻¹ にはイミド体の吸収はみ

図 2 ポリアミド酸とポリイミドの赤外吸収スペクトル

られない。

3.2 ポリアミド酸の示差熱分析と熱分析による組成変化の追跡

3.1 でえられたポリアミド酸の脱水重合の条件を明らかにするため, フェニルホスフィニリデン-ビス-(3-アミノフェニルアミン)と PMDA の重付加反応によりえられたポリアミド酸を試料として, その示差熱分析および熱天秤による

表 2 PMDA とフェニルホスフィニリデン-ビス-(アミノアリアルール(アルキル)アミン) の重付加

$\text{NH}_2\text{-R-NH-P(=O)(C}_6\text{H}_5\text{)-NH-R-NH}_2$ (R)	反 溶	応 媒	反 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	反 応 時 間 (min)	極 限 粘 度 [η] ^{a)}	分 析 値 (%)				外 観 形 状
						P		N		
						計 算 値	実 験 値	計 算 値	実 験 値
DMA	{	15	10	0.16	5.57	5.19	10.08	9.85	白 色 粉 末
			60	120	0.29	5.57	5.72	10.08	10.64
"		15	10	0.17	5.57	4.85	10.08	10.79	灰 白 色 粉 末
"	{	15	10	0.19	4.36	4.97	7.90	8.75	黄 色 粉 末
			60	120	0.27	4.36	5.08	7.90	8.56
"	{	15	10	0.18	4.05	4.59	7.31	6.90	淡 緑 粉 末
			60	60	0.36
"	{	15	10	0.11	3.74	3.41	6.76	7.36	淡 緑 色 粉 末
			60	60	0.16	4.21	4.69	7.61	8.08
"	{	15	10	0.21	4.21	4.60	7.61	8.04	淡 黄 色 粉 末
			60	60	0.14	3.71	3.21	6.70	6.43
"	{	15	10	0.13	5.42	5.86	9.76	10.06	白 色 粉 末
			60	60	0.13	5.42	5.86	9.76	10.06	

a) DMA 中 25 $\pm$ 0.01 $^{\circ}\text{C}$

a) DMA 中 25°C ± 0.01°C

*5 DMA, DMF, DMSO を溶媒に用い重付加を行ない, 予備実験的に比較したが, あまり大きい差は粘度などにも認められなかったため, 重付加はすべて, 溶媒に DMA を用い行なった。

図3 ポリアミド酸の示差熱曲線と加熱減量

(I): ポリアミド酸の示差熱曲線, (II): ポリアミド酸の加熱減量,
(III): ポリアミド酸 200°C まで加熱した試料の示差熱曲線
A: 195°C, B: 175°C, C: 210°C

加熱減量を求めた。その結果を図3に示す。示差熱分析曲線(I)からわかるように、約 95°C 頃から急に吸熱が始まり、そのピークが 175°C にあり、約 210°C で吸熱は終了している。(II)は加熱減量曲線を示す。示差熱曲線(I)のピークと加熱減量曲線(II)の減量による急カーブとはよく対応している。また示差熱曲線(III)は 200°C まで加熱した試料を再び示差熱分析測定してえた曲線である。この(III)の曲線にはまったく吸熱反応は認められない。わずかであるが酸化による発熱分解がみられる。以上のことからポリアミド酸は、約 100~200°C の温度範囲で脱水縮合がおこり、イミド化するものと考えられる。さらにこのことを確かめるため、(I)の示差熱分析におけるA点(95°C)、B点(175°C)、C点(210°C)の3点の加熱後の試料の赤外吸収スペクトルを測定した。その結果を図4に示す。95°C までは酸アミドの加熱による構造の変化はまったくみられない。175°C すなわちB点、210°C のC点における試料からは、イミド²⁾のC=Oの吸収が 1780

図5 ポリイミド酸の示差熱曲線

cm^{-1} , 1730 cm^{-1} に、イミドのC-Nの吸収が 1380~1360 cm^{-1} にみとめられ、イミド化したことが確かめられた。他のポリアミド酸のおのおのについて測定した示差熱分析結果をまとめて図5に示す。いずれも同様の温度範囲において脱水による吸熱反応を明瞭に示している。脂肪族のヘキサメチレンジアミンからえられた含リンジアミンと PMDA からえられたポリアミド酸は、他のものに比べ低く約 145°C 付近に吸熱のピークを示している。

3.3 ポリアミド酸の脱水縮合によるポリイミドの生成

2.2 でえられたポリアミド酸を DMSO に溶解し、加熱脱水縮合によるポリイミド生成の結果を表3に示す。ポリアミド酸の DMSO 溶液を加熱すると 120°C になると沈殿が析出し始める。200°C で 5~7 時間加熱をつづけ縮合を行なった。これらの沈殿をろ別し、減圧下 (4 mmHg), 固相で 200~250°C, 4 時間加熱してえられたポリイミドはいずれも 360°C までは明瞭な融点を示さない。すべての有機溶媒に不溶で、濃硫酸には一部可溶で、長く放置しておくと暗かっ色に変わる。これらのポリイミドの赤外吸収スペクトルは図4に示したイミドの特定吸収とよく一致している。代表例として、*p*-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンからえられた含リンジアミンと PMDA からえられたポリイミドの赤外吸収スペクトルを図2の(B)に示した。

3.4 ポリイミドの示差熱分析

重縮合によりえられたポリイミドの示差熱分析結果を、熱天秤による加熱減量とともに図6に示す。分析装置は島津製示差熱分析装置 DT-10 型を用いた。昇温速度 10°C/min, 試料量 100mg, 記録感度 $\pm 250 \mu\text{V}$ フルスケール, 標準試料 α -アルミナ, 充てん方法は開放式, 雰囲気は空气中, 室温から 600°C の温度範囲で

図4 ポリアミド酸の加熱後の赤外吸収スペクトル

加熱温度 (1): 95°C, (2): 175°C, (3): 210°C

表 3 ポリアミド酸の閉環^{a)}

$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{NH}-\text{P}-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C}-\text{NH} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C}-\text{OH} \end{array} \right]_n$	反応温度 (℃)	反 時 間 (hr)	融 点 (℃)	分 析 値 (%)				外 観 形 状
				P		N		
				計算値	実験値	計算値	実験値	
(R)
120~250	7	360 以上	5.95	5.24	10.77	10.92	灰白色固体
130~250	6	〃	5.95	5.31	10.77	11.16	暗かつ色固 体
120~250	6	〃	4.61	4.84	8.33	7.76	〃
120~250	5	〃	4.25	3.96	7.67	8.22	白 色 固 体
120~250	7	〃	3.91	4.52	7.07	7.77	緑 色 固 体
	120~250	8	〃	4.42	4.17	7.85	8.15	暗かつ色固 体
	130~250	6	〃	3.87	3.57	6.99	6.78	白 色 固 体

a) 反応溶媒は DMSO

図 6 ポリイミドの示差熱曲線(1)と加熱減量(2)およびポリアミド酸の加熱減量(3)

ポリイミドのポリアミド酸のR

測定した。いずれも 220~250°C までは吸熱反応を示さない。したがって融解、分解反応は起こっていないが、いずれも 250°C あたりから多少の差はあるが、わずかながら発熱反応がみられる。

3.5 ポリイミドの熱天秤による加熱減量

熱天秤を用い、ポリイミドの加熱減量曲線を求めた(図 6 参照)。用いた装置は島津製示差熱分析装置、熱天秤付加装置 TB-10 型である。昇温速度 10°C/min, 試料量 100 mg, 記録感度計 100 mg フルスケール, 室温から 600°C の範囲で測定した。いずれも 300°C 付近からきわめて徐々に減量し, 400°C で約 3~10% の減量を示している。500~600°C の間で急激に減量し, 600°C で約 50~60% の減量を示す。

つぎにポリイミドと、ポリアミド酸の加熱減量曲線(図 6 参照)

を比較すると、いずれもポリアミド酸は 100°C 付近から急激に減量し、その減量曲線は加熱温度の上昇とともに、ポリイミドの減量曲線と同間隔で平行している。このことからポリアミド酸の脱水閉環縮合によるポリイミドの生成がうなずける。

3.6 ポリイミドの昇温過程における構造変化

ポリイミドの 400~600°C の間の昇温過程における構造変化を赤外吸収スペクトル測定により定性的に追跡した。その結果を図 7 に示す。いずれのポリイミドも同様の結果を示したので、代表例としてフェニルホスフィニリデン-ビス-(*p*-アミノ-3,3'-メトキシジフェニルアミン) と PMDA からえられたポリイミドの測定結果を示す。450°C までは、わずかの酸化分解はあるが、赤外吸収スペクトル測定によって認められるほどの顕著な構造の変化はみられない。ピロメリット環

にもとづく 1780~1730 cm⁻¹ の C=O 吸収, 1380 cm⁻¹ の C-N 吸収はなんら変化をうけていない。500°C、550°C では、以上のピ

図 7 ポリイミド

の 400~600°C 加熱後の赤外吸収スペクトル

加熱温度 (1): 400°C, (2): 450°C, (3): 500°C, (4): 550°C, (5): 640°C

ロメリット環にもとづく諸吸収はかなり減衰し、特に 1380 cm^{-1} の C-N 吸収はほとんど消失している。 550°C では C=O の吸収はなお残存しているのがみられるが、 600°C ではほとんど分解して、イミド環にもとづく諸吸収はまったく消失している。

3-7 ポリイミドの難燃性

ポリイミドの難燃性を定性的に調べた。ポリアミド酸の 30% DMA 溶液中に縦 3 cm, 横 15 cm の定性用口紙を 1 時間つけて、

十分に含浸させ、これを丸底フラスコに入れて、油浴を用い $180\sim 200^\circ\text{C}$ で約 2 時間加熱し、口紙に含浸しているポリアミド酸のイミド化を行ない、同時に乾燥もあわせ行なってえた試験片を試験に供した。この試験片はバーナーの炎の中では徐々に燃焼するが、炎の外に出すと燃焼は止まる程度の難燃性を示した。

(昭和 42 年 5 月 28 日, 第 16 回高分子学会年次大会講演)

本研究に協力された、高島億太, 塩谷恒敏の両君に感謝します。

塩化銀写真乳剤中の色素の π 電子エネルギー準位の計算と分光増感作用の考察^{*1,*2}

(昭和 42 年 10 月 4 日 受理)

谷 忠 昭^{*3,*4}・菊池 真 一^{*3}

1 緒 言

著者らはさきに、臭化銀写真乳剤中の種々の写真用色素の π 電子エネルギー準位を、分子軌道法などに基づいて計算し、写真の分光増感作用の機構を電子論的に考察した¹⁾。本研究では、同様の方法を用いて、塩化銀写真乳剤中の色素の π 電子エネルギー準位を計算し、塩化銀の電子エネルギー準位と比較して、塩化銀写真乳剤に対する色素の分光増感作用について考察した。また、塩化銀乳剤と臭化銀乳剤に対する色素の分光増感作用の違いについて考察した。

表 1 塩化銀および臭化銀写真乳剤中の色素の π 電子エネルギー準位の計算値

$\epsilon_{IV}, \epsilon_{HO}$: Hückel 近似の分子軌道法で計算した色素の最低空 (電子エネルギー) 準位と最高被占 (電子エネルギー) 準位; $\epsilon_{IV} = \alpha + w_{IV}\beta$, $\epsilon_{HO} = \alpha + w_{HO}\beta$, ただし α と β は炭素の 2p 軌道のクーロン積分と共鳴積分
 $\epsilon_{IV}^{AgCl}, \epsilon_{HO}^{AgCl}, \epsilon_{IV}^{AgBr}, \epsilon_{HO}^{AgBr}$: それぞれ、塩化銀および臭化銀写真乳剤中の色素の最低空準位と最高被占準位 (eV)

$\epsilon_F^{AgCl}, \epsilon_F^{AgBr}$: 塩化銀および臭化銀写真乳剤中の色素の準フェルミ準位 (eV), $\epsilon_F^{AgCl} = (\epsilon_{IV}^{AgCl} + \epsilon_{HO}^{AgCl})/2$,

$\epsilon_F^{AgBr} = (\epsilon_{IV}^{AgBr} + \epsilon_{HO}^{AgBr})/2$

写真用色素	$-w_{IV}$	w_{HO}	$-\epsilon_{IV}^{AgCl}$	$-\epsilon_{HO}^{AgCl}$	$-\epsilon_F^{AgCl}$	$-\epsilon_{IV}^{AgBr}$	$-\epsilon_{HO}^{AgBr}$	$-\epsilon_F^{AgBr}$
2,2'-キノシアニン	0.318	0.378	3.26	5.57	4.42	3.22	5.53	4.38
2,2'-キノカルボシアニン	0.281	0.290	3.37	5.28	4.33	3.33	5.24	4.29
2,2'-キノジカルボシアニン	0.250	0.236	3.48	5.10	4.29	3.44	5.06	4.25
2,2'-キノトリカルボシアニン	0.223	0.199	3.57	4.97	4.27	3.53	4.93	4.23
2,2'-キノテトラカルボシアニン	0.201	0.173	3.66	4.89	4.27	3.60	4.85	4.23
2,2'-キノペンタカルボシアニン	0.182	0.153	3.70	4.82	4.26	3.66	4.78	4.22
チアシアニン	0.376	0.463	3.06	5.77	4.42	3.02	5.73	4.38
チアカルボシアニン	0.290	0.360	3.34	5.51	4.43	3.30	5.47	4.39
チアジカルボシアニン	0.237	0.305	3.52	5.33	4.43	3.48	5.29	4.39
チアトリカルボシアニン	0.200	0.263	3.64	5.19	4.42	3.60	5.15	4.38
チアテトラカルボシアニン	0.173	0.231	3.73	5.08	4.41	3.69	5.04	4.37
チアペンタカルボシアニン	0.153	0.206	3.80	5.00	4.40	3.76	4.96	4.36
オキサシアニン	0.396	0.527	2.99	6.07	4.53	2.95	6.03	4.49
オキサカルボシアニン	0.301	0.417	3.31	5.70	4.51	3.27	5.66	4.47
オキサジカルボシアニン	0.243	0.345	3.50	5.46	4.48	3.46	5.42	4.44
オキサトリカルボシアニン	0.204	0.292	3.63	5.29	4.46	3.59	5.25	4.42
セレンシアニン	0.355	0.416	3.12	5.70	4.42	3.08	5.66	4.38
セレンカルボシアニン	0.295	0.332	3.32	5.42	4.38	3.28	5.38	4.34
セレンジカルボシアニン	0.224	0.303	3.56	5.32	4.44	3.52	5.28	4.40
セレントリカルボシアニン	0.189	0.263	3.68	5.19	4.44	3.64	5.15	4.40
アクリジン・オレンジ	0.219	0.412	3.52	5.97	4.75	3.46	5.91	4.69
ピロニン G	0.151	0.412	3.78	5.97	4.88	3.72	5.91	4.82
メチレン・ブルー	0.045	0.419	4.19	6.00	5.10	4.13	5.94	5.04
カプリ・ブルー	0.051	0.419	4.17	6.00	5.09	4.11	5.94	5.03
アクリフラビン	0.213	0.488	3.54	6.27	4.91	3.48	6.21	4.85
チオニン	0.033	0.496	4.24	6.30	5.27	4.18	6.24	5.21
フェノサフラニン	0.099	0.496	3.98	6.30	5.14	3.92	6.24	5.08
ローズ・ベンガル	0.247	0.343	3.41	5.71	4.56	3.35	5.65	4.50
エリスロシン	0.241	0.343	3.43	5.71	4.57	3.37	5.65	4.51
エオシン	0.242	0.336	3.43	5.68	4.56	3.37	5.62	4.50
フルオレッセン	0.202	0.441	3.58	6.09	4.86	3.52	6.03	4.78
8-アザアカルボシアニン	0.263	0.490	3.43	5.95	4.69	3.39	5.91	4.65
8,10-ジアザアカルボシアニン	0.257	0.612	3.45	6.35	4.90	3.41	6.31	4.86
9-アザアカルボシアニン	0.142	0.395	3.92	5.63	4.78	3.88	5.59	4.74
8,9-ジアザアカルボシアニン	0.106	0.535	4.07	6.12	5.10	4.03	6.08	5.06
臭化銀	—	—	—	—	—	3.5 ^{a)}	6.0 ^{b)}	4.75
塩化銀	—	—	3.5 ^{a)}	6.5 ^{b)}	5.0	—	—	—

a) と b) はそれぞれ伝導帯の底と価電子帯の頂上の位置を示した。

C. W. Peterson, *Phys. Rev.*, 148(1), 335 (1966).

*1 この報文を「写真の分光増感作用の研究 (第 15 報)」とする。

*2 前報 (第 14 報), 谷 忠昭, 菊池 真一, 細谷一雄, 工化, 71, 322 (1968).

*3 Tadaaki TANI, Shin-ichi KIKUCHI 東京大学生産技術研究所工業電気化学および光化学教室: 東京都港区六本木 7 丁目。

*4 現在, 富士写真フィルム株式会社足柄研究所: 神奈川県足柄上郡南足柄町中沼。

1) a) 谷 忠昭, 菊池真一, 工化, 69, 2049 (1966); b) 工化, 69, 2053 (1966); c) 工化, 69, 2237 (1966); d) 工化, 70, 817 (1967); e) 谷 忠昭, 菊池真一, 細谷一雄, 工化, 71, 322 (1968); f) 谷 忠昭, 本多健一, 河村恭子, 菊池真一, 工化, 71, 37 (1968); g) 谷 忠昭, 本多健一, 菊池真一, 工化, 71, 42 (1968).