アントラキノンおよびその置換体によるセルロースの増感光崩壊 (1)*1,2

(昭和 43 年 9 月 24 日 受理)

鯨井 忠五・清水富之祐・橋谷 茂雄・細野幸三郎*3

水銀線の 2537 Å によるセルロースの光崩壊度は、アントラキノンで増感することにより著しく増大する。このアントラキノンの効果は電子吸引基 (SO_3Na^-) を置換することにより促進される。特に β 位に置換された時に著しい。一方、電子供与基 (NH_2) を導入すると、増感効果はアントラキノンそのものより減少する。これらの結果は、セルロース増感光崩壊の相対量子収率を求めることから決定された。

用いたアントラキノン類の 2537 Å が属する吸収スペクトルは、溶媒効果、吸収強度から、 π - π^* 遷移による吸収であることを確認した。これらの増感剤で増感したセルロース皮膜を、2537 Å で照射すると、増感剤の吸収スペクトルは深色的移動を起こす。この挙動は、増感剤をヒドロサルファイトのような還元剤で処理した場合と類似である。この実験事実から、アントラキノンによるセルロースの増感光崩壊の初期段階は、セルロース分子からの水素引きぬき反応であることがわかった。このようにして生成したセルロースラジカルは酸素気中では自動酸化が引きつづいて起こり、最後には鎖状分子の切断が起こる。この際、増感剤は初めセミキノンに還元されるが、次いで徐々にもとのキノンに再酸化される。

1 緒 言

既報¹⁻⁷⁾において、著者らの一人鯨井は精製セルロースの光崩壊機構について報告し、結論として、セルロースは、(1) 水銀線の 1850 Å によっては一次解離による純光崩壊を受け、(2) 同じく 2537 Å の光によっては、酸素との共存においてのみ崩壊が進行し、この場合は光酸化崩壊であることを述べた。さらに、(3) $\lambda > 3000$ Å の領域の光は、セルロースが純粋であるかぎり、酸素が共存しても崩壊に寄与し得ないことを指摘し、この領域の光が崩壊に有効であるためには、何らかの増感剤が必要であることを指摘した。

本報告においては、セルロースに、増感剤としてアントラキノン、および数種の置換体を混入した場合の光崩壊について報告する。

この増感剤を選んだ主な理由は、アントラキノンは、増感能の強いことで知られているアントラキノン系建染染料の母体であるとともに、アントラキノンの電子吸収スペクトルは比較的良好に知られているので、工業的に意味があると同時に学術的にも興味がある点にある。

アントラキノンおよびその置換体の増感光に関する研究は、従来、低分子特にアルコール類について多く行なわれて来た。例えば、Bolland and Cooper⁸⁾ はアントラキノン-2,6-ジスルホン酸ナトリウムによるエタノールの増感光酸化反応を研究し、光吸収

につづく二次過程は励起アントラキノン分子が直接エタノール分子から水素を引きぬいてセミキノンラジカルを形成し、次いでエタノールラジカルは酸素と反応して酸化分解されるとしている。後に Cooper⁹⁾ は、置換アントラキノンは、エタノールの光酸化に対し、増感性を示すものと示さないものとに分類することができるとし、増感性を示すものとしては、2-スルホン酸、2,6-ジスルホン酸、2,7-ジスルホン酸のナトリウム塩、2-メチル、1,2-クロール置換体があり、反対に増感性を示さないものとしては、すべてのヒドロキシとアミノ置換体であるとしている。また、Tickle¹⁰⁾ はイソプロピルアルコール中でアントラキノンの光照射前後のスペクトルの比較より、セミキノンラジカルやヒドロキノンの生成を確認している。セミキノンラジカルが、これらの溶媒中で光照射で生成することは、閃光光分解法によっても示されている^{11,12)}。

最近 Bridge¹³⁾ はアントラキノン系建染染料の増感性についての総説を発表し、アントラキノン核におけるカルボニルの n - π^* 遷移にもつづく励起状態が増感作用に重要な役割を演ずることを暗示している。

以上述べたことからわかるように、アントラキノンおよびその置換体の増感性は主として低分子について研究され、高分子についてはみあたらない。本研究は、この点にかんがみて、基質である高分子物に従来著者らの一人が光崩壊機構を解明し得たセルロースを用い、アントラキノンおよび若干の置換体の増感光崩壊機構を解明することを企図した。

2 実 験

2.1 試 料

基質としては、セルロース繊維および皮膜を用いた。すなわち、繊維としては精製木綿単糸 (22.5 番手, $\bar{P}=2030$) を用い、

- 9) H.R. Cooper, unpublished results, through, N.K. Bridge, *J. Soc. Dyers Colourists*, 76, 484 (1960).
- 10) K. Tickle and F. Wilkinson, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1981 (1966).
- 11) N.K. Bridge and G. Pooter, *Proc. Roy. Soc., A* 224, 259, 275 (1958).
- 12) N.K. Bridge and N.M. Maclean, *J. Soc. Dyers Colourists*, 75, 147 (1959).
- 13) N.K. Bridge, *J. Soc. Dyers Colourists*, 76, 484 (1960).

*1 この論文を「セルロースの光崩壊に関する研究 (第 8 報)」とする。

*2 前報 (第 7 報), 鯨井忠五, 織学誌, 22, 84 (1966).

*3 Chugo KUJIRAI, Tominosuke SHIMIZU, Shigeo HASHIYA, Kozaburo HOSONO 福井大学工学部: 福井市文京三丁目。

- 1) C. Kujirai, *J. Soc. Fiber Sci. and Techn., Japan*, 21, 183 (1965).
- 2) C. Kujirai, *ibid.*, 21, 190 (1965).
- 3) C. Kujirai, *ibid.*, 21, 260 (1965).
- 4) C. Kujirai, *ibid.*, 21, 626 (1965).
- 5) C. Kujirai, *ibid.*, 21, 631 (1965).
- 6) C. Kujirai, *ibid.*, 22, 20 (1966).
- 7) C. Kujirai, *ibid.*, 22, 84 (1966).
- 8) J.L. Bolland and H.R. Cooper, *Proc. Roy. Soc., A* 225, 405 (1945).

図1 アントラキノン 2-スルホン酸ナトリウム (I) および 2-アミノアントラキノン (II) で増感したセルロース皮膜の照射前 (1) と照射後 (2) の吸光曲線

皮膜としては精製セロハンまたはイーストマン社製醋酸セルロースフレックより成形した皮膜をアルカリケン化し、再生したものを用いた。厚さは共に 0.020~0.025 cm 程度のものであった。これら試料の精製法は第1報¹⁾に述べた。

次に、増感剤としては次のものを用いた。アントラキノン、アントラキノン-1-スルホン酸ナトリウム、アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム、アントラキノン-1,5-ジスルホン酸ナトリウム、アントラキノン-1,8-ジスルホン酸ナトリウム、アントラキノン-2,6-ジスルホン酸ナトリウム、アントラキノン-2,7-ジスルホン酸ナトリウム、1-アミノアントラキノン、2-アミノアントラキノン、1,5-ジアミノアントラキノンの10種類である。

これら試薬のうち、アントラキノンは昇華法で精製し、アミノアントラキノンはエタノール溶液より、その他のスルホン酸塩は水溶液より再結晶により精製した。再結晶は3回繰り返した。再結晶後は 80°C にて2時間減圧乾燥した。精製後は褐色デンケター中に保存した。

2.2 試料の吸収スペクトル

試料の吸収スペクトル測定には、島津光電分光光度計 QR 50 および日立自記分光光度計 EPS-3 形を使用した。

2.2.1 セルロース皮膜中の増感剤の吸収スペクトル 精製したセルロースは、 $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ の波長領域には吸収なく、 $\lambda < 2000 \text{ \AA}$ の極端紫外外にのみ強い吸収を有することは既に報告した¹⁾。したがって、上記の増感剤で増感したセルロース皮膜の $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ の領域の吸収スペクトルは、セルロースに吸着された増感剤のそれを示す。なお、後に示すように、増感剤の溶液の吸収スペクトルも、セルロースに吸着されたそれと同様である。

皮膜を増感するには、 $0.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ から $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ までの間に8種類の異なった濃度の溶液を調製しておき、それぞれを三角フラスコに 25 ml とり、これらに皮膜約 0.1 g を浸漬し、密栓して 60°C の恒温槽中に1時間放置した。その後、60°C で30分間減圧乾燥を行なった。ただし、アントラキノンおよびアミノアントラキノンは、増感剤溶液に浸漬する前に 60°C の蒸留水に15分間浸漬させて膨潤させた。このようにして増感した皮膜の吸光曲線を作製し、それらの中適当な光学密度を示すものを選んで結果とし、また他の実験に供した。1-アミノアントラキノンはセルロース皮膜にほとんど吸着されなかったため結果が得られなかった。結果の一部を図1のIおよびIIの曲線(1)で示し

た。測定結果は対未増感皮膜のものである。曲線(2)は照射後の曲線で後の項でのべる。

図から明らかなように、アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムは、260, 284, 330 m μ に三つの吸収極大を示す。これらの中、260 m μ の吸収が最も強い。アントラキノン自身または他のスルホン酸塩置換体も、吸収極大波長、それらの相対強度の点においてほとんど変わらない。

ところが、アントラキノンにアミノ基を導入すると、吸収スペクトルは、スルホン酸塩の場合に比べてかなり変化する。吸収極大のあらわれる波長は大きく変化しないが、各吸収極大の吸収強度はほとんどひとしい。図1のIIの(1)曲線は一例として2-アミノアントラキノンの吸光曲線を示した。いま用いた増感剤の吸収極大波長を一括して表に示せば表1のとおりである。

表1 セルロース皮膜中のアントラキノンおよびその置換体の照射前後の吸収極大波長 (カッコ内は照射後の波長)

増 感 剤	λ_{max} (m μ)		
アントラキノン	255(266)	278(—)	330(378)
アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム	260(272)	284(—)	330(384)
アントラキノン-2,7-ジスルホン酸ナトリウム	262(276)	—(—)	330(391)
アントラキノン-2,6-ジスルホン酸ナトリウム	262(277)	—(—)	330(388)
アントラキノン-1-スルホン酸ナトリウム	260(272)	281(—)	330(382)
アントラキノン-1,5-ジスルホン酸ナトリウム	261(277)	—(—)	330(387)
アントラキノン-1,8-ジスルホン酸ナトリウム	262(268)	—(—)	328(386)
2-アミノアントラキノン	247(—)	—(—)	303(—)
1,5-ジアミノアントラキノン	234(—)	—(—)	282(—)

2.2.2 増感剤の溶液吸収スペクトル 溶液中の吸収スペクトルはセルロース皮膜中のそれとほとんど変わらない。皮膜中の試料の吸収スペクトルとの比較のためにアントラキノン-2-スルホ

表2 アントラキノンおよびその置換体の溶液吸収スペクトルにおける吸収極大波長と分子吸光係数

増 感 剤	λ_{max} (ϵ_{max})		$\epsilon_{2537 \text{ \AA}}$	溶 媒
アントラキノン	253(47700)	326(4900)	42600	エタノール
アントラキノン-1-スルホン酸 (Na)	255(40600)	328(4000)	38800	水
アントラキノン-1,5-ジスルホン酸 (Na)	258(39300)	325(3200)	36200	〃
アントラキノン-1,8-ジスルホン酸 (K)	258(35900)	325(2900)	32600	〃
アントラキノン-2-スルホン酸 (Na)	255(46700)	330(4700)	44000	〃
アントラキノン-2,6-ジスルホン酸 (Na)	258(50900)	330(5400)	47000	〃
アントラキノン-2,7-ジスルホン酸 (Na)	258(49500)	330(5700)	46200	〃
1-アミノアントラキノン	245(24200)	310(5100)	22600	エタノール
2-アミノアントラキノン	254(27500)	300(19700)	20000	〃
1,5-ジアミノアントラキノン	230(43800)	300(6810)	2900	〃

図 2 アントラキノ-2-スルホン酸ナトリウムと 2-アミノアントラキノンの溶液吸収スペクトル

ン酸ナトリウムと 2-アミノアントラキノンの分子吸光曲線を図 2 の I と II に示した。後の便宜のために表 2 には全試料について $\lambda_{\max}(\epsilon_{\max})$ と ϵ_{2537A} とを一括して示した。これら吸収の帰属に関しては、分子の遷移ベクトルの考えのもとに、古くは Lewis¹⁴⁾ らにより、最近では井上¹⁵⁾ らによりなされているが未だ確定的な結論は得られていない。

溶液吸収スペクトルにおいても、皮膜中のそれと同様にアントラキノ-2-スルホン酸塩置換体の吸収極大波長のあらわれる位置にはほとんど変化なく、分子吸光係数に若干の変化はあっても、桁数までにおよばない。これに反して、アミノ置換体は吸収極大点の示す吸光係数は前者に比して変化が大きく、かつ吸収帯は幅広くなって、スルホン酸塩置換体より鮮鋭度を欠く。これらの差は主として、スルホン酸基が電子吸引基であるに対し、アミノ基は電子供与基であることに原因しているように思われる。これらの結果は、他の研究者らの結果ともほぼ一致する¹⁵⁻¹⁷⁾。

アントラキノ-2-スルホン酸塩置換体の他にカルボニル基を有しているため、2 種類の遷移が考えられる。すなわち二重結合にもとづく $\pi-\pi^*$ 遷移とカルボニル基にもとづく $n-\pi^*$ 遷移とである。 $n-\pi^*$ 遷移は禁制遷移であるから、 $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収に比して吸光係数が小さく、吸収波長は、極性溶媒によって前者は浅色の効果を受け、後者は深色の効果を受ける^{14,15)}。また酸性溶媒では $n-\pi^*$ 吸収は消失する。これらの特性から判定すると、前項までに取扱った吸収はすべて $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収に属する。

本報においては、主として、 $\pi-\pi^*$ による吸収にもとづく増感光崩壊について報告し、 $n-\pi^*$ による吸収による増感については次報にて行なう。

2.3 実験方法

照射装置(光源、フィルター、光恒温槽、反応容器)、崩壊の特数等については、第 1 報¹⁾ で述べたのと同じであるので、簡単にのべる。光源は低圧石英水銀灯で、点灯時の水銀灯管内の水銀蒸気圧は 20 mmHg で、水銀の共鳴線 2537 Å および 1850 Å を特によく放射する。主な線の絶対強度を示せば次のようである。

- 14) G. N. Lewis and M. Calvin, *Chem. Rev.*, 25, 273(1939).
- 15) 井上広保, 谷崎義衛, 第 8 回染色化学討論会要旨集, 29 頁 (1966).
- 16) M. Kasha, *Discussion Faraday Soc.*, 9, 14 (1960).
- 17) M. MacConnel, *J. Chem. Phys.*, 19, 711 (1951).
- 18) L. Lang, "Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region", Vol. 5, Diagram 815, Budapest, 1965.

$E(3650 \text{ Å}) = 2 \times 10^8 \text{ erg/sec/cm}^2$, $E(2537 \text{ Å}) = 27.4 \times 10^8 \text{ erg/sec/cm}^2$, $E(1850 \text{ Å}) = 4.2 \times 10^8 \text{ erg/sec/cm}^2$ 。フィルターは、厚さ 1 cm, 0.5% 醋酸溶液を用い、 $\lambda < 2000 \text{ Å}$ の光を遮断し、2537 Å の約 80% を透過する。光恒温槽は、直径 80 cm の石英板の入射窓を有し、反応容器は中央ですり合せて結合し得る直径 50 cm の石英窓を有する外径 7 cm, 高さ約 20 cm の硝子円筒よりなる。

この他に、真空系、ガス精製系、ガス導入系等の装置がある。これらの配置は第 1 報¹⁾ にのべた。

崩壊の特数としては、銅安粘度より求めた平均重合度を用いた。極限粘度は、Blaschke¹⁸⁾ の一点法を便宜上採用した。このことについても第 1 報にのべたので詳しくはのべない。

3 結 果

3.1 増感光崩壊

試料は既述の精製綿糸単糸を用い、以下に述べる方法により、既述の増感剤で増感した。まず、 10^{-4} mol/l の増感剤溶液を調製した。このさい、アントラキノ-2-スルホン酸 (Na) はエタノール溶液となし、その他は水溶液とした。精製綿糸 1 g をとり、増感に先き立ち、これをそれぞれの溶媒中に室温で約 1 時間浸漬し膨潤させた。その後、三角フラスコ中にとった前記増感溶液 50 ml 中に入れ、密栓して 25°C の恒温槽中に 2 時間放置した。

増感後、増感剤溶液の残液の吸収分光分析を行ない、綿糸 1 g 中に吸着された増感剤の量を算出した。増感操作は実験室の光のもとで行なったので、処理の間に若干の重合度低下をきたした。このような方法で増感した試料中の各増感剤の量 (D) と平均の分子鎖 1 本당りに換算された吸着増感剤の分子数 (α) とを表 3 に示した。

表 3 各増感剤の吸着量

増 感 剤	D (mol/g)	α
アントラキノ-2-スルホン酸 (Na)	2.40×10^{-6}	0.778
アントラキノ-1-スルホン酸 (Na)	4.30 "	1.410
アントラキノ-2-スルホン酸 (Na)	2.17 "	0.704
アントラキノ-1,5-ジスルホン酸 (Na)	3.69 "	1.000
アントラキノ-1,8-ジスルホン酸 (K)	4.01 "	1.300
アントラキノ-2,6-ジスルホン酸 (Na)	2.88 "	0.934
アントラキノ-2,7-ジスルホン酸 (Na)	2.37 "	0.768
1-アミノアントラキノ-2-スルホン酸 (Na)	2.79 "	0.904
2-アミノアントラキノ-2-スルホン酸 (Na)	3.55 "	1.180
1,5-ジアミノアントラキノ-2-スルホン酸 (Na)	0.61 "	0.198

- 18) G. V. Schulz and F. Blaschke, *J. prakt. Chem.*, (2), 158, 136 (1941).

照射はすべて 1 atm の酸素気中に行ない、既述のフィルターをかけて 1850 Å の光を除去した状態で行なった。

3・1・1 照射時間の影響 まず、平均重合度の時間的追究を試みた。結果を図 3 に示した。この図からは、直接増感剤相互の増感能の比較はできない。なんとすれば、各試料は含有増感剤の量を異にするばかりでなく、重合度そのものは化学量論的な量ではないからである。よって松本の式¹⁹⁾,

$$P_0/P = 1 + S/2$$

を用いて、切断結合数 S を求める。ここに P_0 , P は初めおよび切断後の平均重合度である。さらに、含有増感剤濃度で割って、全部 1.0×10^{-6} mol/g 当りの増感剤量に切断数を補正し、時間に

図 3 各種増感剤による光崩壊曲線

—○—: セルロース, —□—: 2-アミノアントラキノン, —▲—: 1-アミノアントラキノン, —△—: アントラキノン-1,8-スルホン酸(K), —+—: アントラキノン-1,5-スルホン酸(Na), —▽—: アントラキノン-1-スルホン酸(Na), —●—: アントラキノン, —▼—: アントラキノン-2,6-スルホン酸(Na), —■—: アントラキノン-2,7-スルホン酸(Na), —×—: アントラキノン-2-スルホン酸(Na)

図 4 切断結合数-照射時間曲線
各曲線の符号は図 3 と同じ

対して目盛った曲線に改めてみる。このような操作により、各曲線の位置、形はただちに各増感剤の増感能を表わすことになる。図 4 はこれを示す。崩壊曲線はアントラキノンの増感光崩壊曲線を中心として、いくつかの群に区別することができる。スルホン酸塩置換体についていえば、2, 2,7, 2,6 などの β 位に入ったものは、アントラキノンの崩壊曲線より、この順に上位にあって、増感能が大であることを示し、1, 1,5, 1,8 などの α 位に入ったものは、反対にアントラキノンのそれより、この順に下位にあって、増感能の低下を示している。さらに、アミノ置換体についていえば、スルホン酸塩置換体のいずれよりも増感能は小さく、実験結果によれば、1 位、2 位の順に低下している。1,5-アミノアントラキノンは増感能小さく、実験結果から除外した。

いずれの崩壊曲線も照射の初期に増感能大で、照射時間と共に時間軸に平行となり崩壊速度は極小に近づく傾向をとる。

3・1・2 相対量子収率 各増感剤の増感能を定量的に比較するために、比較的照射の初期の崩壊量をえらび、相対量子収率の概算を行なってみる。光源は低圧水銀灯の $\lambda > 2000$ Å の光であるが、既述のとおり 2537 Å の強度は、他の線に比較して桁違いに強い。例えば、3650 Å の 13.4 倍である。その上、アントラキノンおよびその置換体のすべてが 2537 Å 付近に最大の極大吸収を有し、 $\epsilon_{\max}$ は 10^4 程度であるのに対し、3650 Å 付近では 10^2 程度に過ぎない。表 3 より明らかなように、増感剤の吸着量は極めて小さく、 10^{-6} mol/g 程度であるから、吸光 $E \ll 1$ となり光の吸収量は近似的に $I \epsilon x d$ とおける。ここに I に入射光の強度、 ϵ_λ は波長 λ における分子吸光係数、 x は増感剤の吸着量、 d は糸の直径と考えればよい。 λ が 2537 Å である場合と 3650 Å である場合の $I_\lambda \epsilon_\lambda x d$ を比較すれば、

$$I_{2537\text{Å}} \epsilon_{2537\text{Å}} x \cdot d \gg I_{3650\text{Å}} \epsilon_{3650\text{Å}} x \cdot d$$

であることは容易に理解される。3650 Å は、用いた増感剤の吸収領域では、2537 Å 以外の最強線であることを思い合せると、 $\lambda > 2000$ Å の光で照射することは、結局近似的に 2537 Å 単色光で照射したことになる。そこで量子収率は次式のようにおける。

$$\Phi = S \cdot (h\nu / I \epsilon x d t)_{2537\text{Å}}$$

$$= S \cdot \epsilon_{2537\text{Å}} \cdot x \cdot K$$

$$K = h\nu(2537\text{Å}) / I_0 dt$$

ϵ は増感剤の 2537 Å の分子吸光係数であり、 t は照射時間で 2 時間をとった。 K は各増感剤に共通の値である。 K 以外の数値は測定により求めることができる。したがって、上式より、感剤相互の相対量子収率 γ_{rel} を求めることができる。表 4 にその結果を示した。

表 4 各種増感剤の相対量子収率

増 感 剤	$\gamma_{\text{rel}}(\Phi/K)$
アントラキノン-2-スルホン酸(Na)	1.07
アントラキノン-2,7-ジスルホン酸(Na)	0.71
アントラキノン-2,6-ジスルホン酸(Na)	0.59
アントラキノン	0.34
アントラキノン-1-スルホン酸(Na)	0.25
アントラキノン-1,5-ジスルホン酸(Na)	0.21
アントラキノン-1,8-ジスルホン酸(K)	0.18
1-アミノアントラキノン	0.11
2-アミノアントラキノン	0.06

量子収率の結果も崩壊曲線の場合と一致する。

3・2 照射による増感剤吸収スペクトルの変化

増感機構を解明する一助として、セルロールに吸着された増感剤が光照射を受けた場合の吸収スペクトルの変化を観察した。

19) 松本昌一, 高分子化学, 6, 77 (1947).

3・2・1 照射によるセルロース皮膜中の増感剤吸収スペクトルの変化 精製セルロース皮膜に増感剤を吸着させ、これを綿糸の場合と同じ条件のもとで水銀灯照射を行ない、照射の前後における吸光曲線を比較検討した。

代表的な結果の例として、アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムと 2-アミノアントラキノンで増感した場合の結果を図 1 の (I) と (II) に示した。スルホン酸塩置換体について言えば、図 1 の (I) から明かなように、照射により、深色効果を受ける。いま吸光係数最大の $260\text{ m}\mu$ の吸収極大に着目すれば、照射により $272\text{ m}\mu$ に移動すると共に、吸収も大となって濃色の効果を受ける。これに対し、 $330\text{ m}\mu$ の吸収は $384\text{ m}\mu$ に移動し、深色の効果は受けるが、濃色の効果は受けない。

以上のべた現象はアントラキノンおよびすべての置換体にもみられる現象であるが、濃色の効果は、2 位に置換されたものが 1 位に置換されたものより大である。これに対し、アミノアントラキノンには照射によりほとんど上述の変化を示さない(図 1 の II)。深色の効果による波長のズレを表 1 のカッコ内に示した。

3・2・2 石英板に吸着された増感剤の吸収スペクトルに対する照射の影響 照射による吸収スペクトルの変化は、増感剤そのも

の光化学的变化によるものか、またはセルロースとの相互作用によるものかを決定することは興味がある。このために、石英板上に増感剤を蒸着し、このものの照射の前後における吸収スペクトルを測定した。試料としては、1 および 2 位のアントラキノンスルホン酸ナトリウムを用い、照射時間は 5 時間を用いた。その結果吸収スペクトルには照射による本質的な変化なく、照射の前後の曲線は、測定誤差範囲内で一致した。図 5 には、アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムについての結果を示した。

3・3 化学的還元による増感剤吸収スペクトルの変化

3・3・1 増感剤の還元法 あらかじめ増感溶液を調製した。スルホン酸塩の場合は、 10^{-2} mol/l 、アントラキノン、アミノアントラキノンの場合は溶解度が小さいため 10^{-3} mol/l の溶液を調製した。

上記溶液はさらに下記の方法により、アルカリ性、酸性、中性の 3 種類の溶液とした。

アルカリ性溶液：1000 ml のメスフラスコ中に蒸留水約 900 ml を入れ、30 Be のカセイソーダ 25 ml を注ぎ、このものに、スルホン酸塩の場合はこの溶液 1 ml を、またアントラキノン、アミノアントラキノンの場合は 10 ml を注入して、水を加えて全体を 1000 ml にすることにより、 10^{-5} mol/l の増感剤アルカリ溶液を得た。溶液の pH は 13.5 であった。

酸性溶液：アルカリ性溶液の場合と同様な方法で調製したが、カセイソーダの代りに、6 N 塩酸 40 ml を注入した。pH は 2 であった。

中性溶液：カセイソーダ溶液または塩酸を加えない以外は上記 2 液と同じ調製法に従った。

上記諸溶液を還元するに当っては、溶液をビーカーに移し、かきまぜながらヒドロサルファイト 45 mg を添加した。この場合、短時間で空気酸化でもとの酸化型にもどるので、この還元操作は吸収スペクトル測定直前に行なった。なお、還元型になったアントラキノン類は淡褐色に着色した。なお吸収測定は迅速に行なう必要があるので自記分光光度計を用いた。

3・3・2 増感剤溶液の還元前後の吸収スペクトルの比較 吸収スペクトル測定に当っては、補償光路に上記ヒドロサルファイトのカセイソーダ溶液を挿入した。この溶液は、 $315\text{ m}\mu$ に比較的小さい分子吸光係数を有する選択吸収を示す以外に $230\text{ m}\mu$ 付近まで透明である。

図 5 石英板上のアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムの照射前 (1)、照射後 (2) の吸光曲線

図 6 アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムの還元前 (1)、後 (2) の吸収スペクトル。
(I) アルカリ性溶液、(II) 酸性溶液