1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸イミド金属錯体の合成と熱安定性^{*1,*2}

(昭和 45 年 4 月 30 日 受理)

北条 舒正・白井 汪芳・鈴木 彰^{*3}

1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸イミド (CPDI) は 1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸無水物 (CPDA) と 28% アンモニア水溶液から好収率で得られた。pH 滴定曲線, 吸収スペクトル, 連続変化法によって CPDI およびモデル化合物, コハク酸イミド (SI) の錯体生成反応が検討された。CPDI と SI と銅 (II), ニッケル (II), コバルト (II), 亜鉛 (II), 水銀 (II), 銀 (I) との錯体生成を水溶液中で行なった。これらの金属錯体の熱安定性の序列は次のようになった。

水銀(II) > 銀(I) ≒ 銅(II) > 亜鉛(II) > ニッケル(II) > コバルト(II) > SI
 水銀(II) > CPDI > 銀(I) > 銅(II) ≒ 亜鉛(II) > ニッケル(II) > コバルト(II)

1 緒 言

主鎖に金属を含む高分子金属錯体の合成と熱安定性に関する研究の一環として, ジイミド環をリガンドとする金属錯体について研究を続けてきたが¹⁻⁴⁾, 本研究では 1,2,3,4-テトラカルボン酸イミド (以下 CPDI と略す) を合成し, その水溶液中の銅 (II), ニッケル (II), コバルト (II), 亜鉛 (II), 水銀 (II), 銀 (I) 錯体の生成および IR スペクトル, X線回折と熱安定性について検討を加えた。

またモデル化合物として, コハク酸イミド (以下 SI と略す) についても同様の実験を行ない比較した。

2 実 験

2.1 試 薬

1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸無水物 (CPDA), mp 224~226°C, 文献値⁵⁾ 220°C は日立化成で合成されたものを無水酢酸にて再結晶して用いた。その他, 尿素, 炭酸アンモニウム, 濃アンモニア水, 溶媒 *N,N'*-ジメチルホルムアミド (以下 DMF), 金属試薬類はすべて市販特級品, モデル化合物, コハク酸イミドは市販 1 級品を用いた。

2.2 1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸イミドの合成

CPDI はピロメリットイミド (以下 PMDI), 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸イミド (以下 BTDI) とまったく同様に, CPDA を尿素, 炭酸アンモニウム, 濃アンモニア水を用いて合成できる。その反応式を次に示す。

2.2.1 合成法 濃アンモニア水を用いた合成法を例として示す。すなわち CPDI 10 g, 28% 濃アンモニア水溶液 16 g を攪拌器, 温度計, 冷却器を付した 300 ml の三口丸底フラスコに入れ, 130°C で 24 時間 160~170°C で 30 時間加熱すると白灰色海綿状固形物 9.9 g を得る。これを熱水に溶解して, 活性炭で脱色して再結晶を行なう。2~3 回精製して針状白色結晶を 9.0 g を得た。分解温度 400°C。CPDI は水, エタノール, メタノール, DMF, DMAc に熱時溶解する。

2.2.2 イミド基の定量 前報²⁾に従って約 0.02 g の CPDI を精秤して DMF 10 ml に溶解してアゾバイオレットを指示薬として, 0.1 規定のナトリウムメチラートのベンゼンメタノール溶液で滴定して, イミド 1 g に対するカセイカリウムの mg 数で表わした。

2.2.3 元素分析 炭素分析はコールマンモデル 33 型, ケルダール分析によって, C, H, N の元素分析^{1,2)}を行なった。

2.2.4 赤外吸収スペクトル 前報に従って KBr 円板法にて測定した。

2.3 錯体生成の確認

2.3.1 pH 滴定曲線 1×10^{-2} mol/l の CPDI または SI の水溶液 10 ml に全体を 25 ml としたとき, イオン強度 (μ) が 0.1 となるように 2 mol/l の硝酸カリウムを加え, さらに 0.1 mol/l の金属塩水溶液を CPDI の場合は 1 ml, SI の場合は 0.5 ml 加え全量を蒸留水で 25 ml とし, 0.1 規定のカセイカリウムで 0.1 ml ずつ滴定しながら, 十分平衡に達せしめて, 日立堀場製作所 pH メーター Model-P 型にて pH を測定した。滴定系内は空気中の炭酸ガスの影響を避けるため窒素ガスで置換した。加えたアルカリ量に対し pH をプロットして pH 滴定曲線を作成した。

2.3.2 可視スペクトル 0.1 mol/l の SI の水溶液 10 ml に 0.5 mol/l の硝酸銅水溶液を 1 ml 加え, 全量を 25 ml としたときのイオン強度が 0.1 mol/l となるように 2 mol/l の硝酸カリウムを加え, 0.1 N の KOH で滴定して pH を変化させた錯体溶液の可視スペクトルを測定した。測定装置は日本分光 ORD UV 5 型自記旋光分散計を用いた。

2.3.3 連続変化法による錯体の組成決定 4×10^{-2} mol/l の CPDI 5 ml およびこれとモル比で 1 対 9 から 9 対 1 まで硝酸銅溶液を含む水溶液 2 ml を加え, イオン強度 0.1 mol/l (KNO_3) にし, KOH では沈殿を生じるので 28% アンモニア水溶液で pH を 10.5 に合せ全量を 10 ml とし, CPDI 銅アンミン錯体の最大吸収波長 585 m μ の吸光度を測定し, $[\text{Cu}]/[\text{CPDI}] + [\text{Cu}]$ に対してプロットして組成比を決定した。同様に SI についても KOH

*1 この報文を「耐熱性ポリマーに関する研究(第5報)」とする。

*2 前報 (第4報), 北条舒正, 白井汪芳, 鈴木 彰, 工化, 73, 2435 (1970)。

*3 Nobumasa HOJO, Hirofusa SHIRAI, Akira SUZUKI 信州大学繊維学部繊維工業化学科: 長野県上田市常入 500。

1) 北条舒正, 白井汪芳, 鈴木 彰, 工化, 69, 253 (1966)。

2) 北条舒正, 白井汪芳, 鈴木 彰, 工化, 72, 2040 (1969)。

3) 北条舒正, 白井汪芳, 鈴木 彰, 工化, 73, 1438 (1970)。

4) 北条舒正, 白井汪芳, 鈴木 彰, 工化, 73, 2435 (1970)。

5) U.S.P., 3194816。

にて pH を 10.5 に合わせて同様に組成を決定した。

2.4 金属錯体の合成

0.1 mol/l の CPDI, SI 水溶液 20 ml をとり, これに相当する金属塩濃度 CPDI では金属と 1 対 1, SI では 2 対 1 の金属硝酸塩水溶液を加え, マグネティックスターラーで加熱かくはんしながら, 常温で, pH 滴定曲線からあらかじめ予知した pH になるようにカセイカリウムを加え pH 調整し, 約 10 時間反応させる。生成した沈殿は別してエタノールにて数回洗浄して, 自然乾燥して後 100°C で 48 時間真空乾燥する。SI の場合は沈殿の生成は起こらず, 従ってエタノール溶液を加えて冷却し析出した結晶を分離した。

2.5 金属錯体の元素分析

金属錯体の C, H, N 分析は 2.2.3 に従い, 金属は前報^{1,2)}と同様にして濃硫酸, 濃硝酸で分解後キレート滴定法で行なった。

2.6 金属錯体の IR スペクトル

既報¹⁾に従った。

2.7 金属錯体の X 線回折

既報²⁾に従った。

2.8 熱重量分析

既報^{1,2)}に従って, 空气中 10°C/min の昇温速度で熱減量曲線を作成した。なお, 減量が激しく起こり始める温度の前後における IR スペクトルを測定し, TGA 曲線から観察される分解を確認した。

3 結果および考察

3.1 1,2,4,5-シクロペンタンテトラカルボン酸イミドの合成イミドの元素分析結果 $C_9H_{12}O_4N_2$ として

計算値 C 51.00, H 5.61, N 13.05

実測値 C 51.10, H 5.54, N 13.00

イミド基の定量

計算値 0.539

実測値 0.521

図 1 に CPDA, CPDI の IR スペクトルを示した。カルボン酸無水物の $\nu_{C=O}$ 1880 cm^{-1} , 1810 cm^{-1} が消失してイミドの ν_{NH} が 3180 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ が 1775 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} 付近に 1360 cm^{-1} に ν_{C-N} が生ずる。

3.2 錯体生成の確認

3.2.1 pH 滴定曲線 図 2 に SI (a), SI-銅 (II) 系 (b), SI-ニッケル (II) 系 (c), SI-コバルト (II) 系 (d), SI-亜鉛

図 1 CPDA, CPDI の IR スペクトル
(a): CPDA, (b): CPDI

(II) 系 (e), SI-水銀 (II) 系 (f), SI-銀 (I) 系 (g) の pH 滴定曲線を示した。リガンド SI では pH 10.5 付近から徐々に NH 基の水素イオンの解離が生じはじめ pH 12.0 付近で終る。しかし銅 (II) イオンを混合すると pH 7.0 付近からキレート化による水素イオンの放出を行なう。このことからイミド NH 基の脱プロトン化が生じ, $>N^{\ominus}-Cu^{2+}$ 結合の生成が予想される。これとまったく類似した pH 挙動がニッケル (II), コバルト (II), 亜鉛 (II) で観察される。しかし (f) の SI-水銀 (II) 系では pH 2.5 付近よりすでに脱プロトン化が起こり錯体生成が起る。銀 (I) 系でもまったく同様の現象が見られる。図 3 は CPDI (a), CPDI-銅 (II) 系 (b), CPDI-ニッケル (II) 系 (c), CPDI-コバルト (II) 系 (d), CPDI-亜鉛 (II) 系 (e), CPDI-水銀 (II) 系 (f), CPDI-銀 (I) 系 (g) の pH 滴定曲線である。図 2 の (a) の SI では $\alpha=1.0$, CPDI (a) では $\alpha=2.0$ に中和点が存在する。これは 1 分子中の NH 基の数によって考えられる。(b) の CPDI-銅 (II) 系では pH 6.5 付近より pH の降下が起こり錯体の生成が認められる。SI と同様に水銀 (II) (f), 銀 (I) (g) では pH 2.0 付近より脱プロトン化が観察される。これらの金属では銅 (II), ニッケル (II) 等の第 1 遷移

図 2 SI および SI-金属イオン系の pH 滴定曲線
(a): SI, (b): SI-銅(II)系, (c): SI-ニッケル(II)系, (d): SI-コバルト(II)系, (e): SI-亜鉛(II)系, (f): SI-水銀(II)系, (g): SI-銀(I)系

図 3 CPDI および CPDI-金属イオン系の pH 滴定曲線
(a): CPDI, (b): CPDI-銅(II)系, (c): CPDI-ニッケル(II)系, (d): CPDI-コバルト(II)系, (e): CPDI-亜鉛(II)系, (f): CPDI-水銀(II)系, (g): CPDI-銀(I)系

系列の金属との錯体とは異った配位機構を示すものと予想される。一般に pH 滴定曲線からは、リガンドと金属イオンの混合系の pH 滴定曲線が低 pH 側に存在するほど生成する錯体は安定であることが定性的に言われている⁶⁾。図 1 より SI 金属イオン系では $\text{Hg(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ag(I)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)}$ の順で高 pH 側に存在する。図 2 の CPDI 系では $\text{Hg(II)} \gg \text{Ag(I)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)}$ の序列となり、いずれのリガンドでもほぼ同様の傾向を示した。

3・2・2 可視スペクトル 図 4 は SI, CPDI 銅 (II) 錯体の可視部スペクトルである。SI-Cu(NO₃)₂-KOH 系では pH 4.0 (b) 付近より λ_{max} 670 m μ に吸収を生じ、pH 10.0 まで pH の上昇につれて ϵ_{max} を増大しながら red shift を示し、(c), (d), pH 10.0 (e) で λ_{max} 600 m μ , $\epsilon_{\text{max}} \log \epsilon$ 1.0 に達する。CPDI-Cu(NO₃)₂-KOH 系では SI のように水溶性の錯体は得られず、アンモニアの存在する pH 10.0 付近より水溶性の錯体の生成が観察される。pH 10.5 で λ_{max} 585 m μ , $\epsilon_{\text{max}} \log \epsilon$ 1.28 の吸収

図 4 SI-銅(II)-KOH 系および CPDI-銅(II)-NH₃ 系の可視スペクトル

SI 銅(II)-KOH 系 (a): pH 2.0, (b): pH 4.0, (c): pH 6.0 (d): pH 8.0, (e): pH 10.0, (f): CPDI-銅(II)-NH₃ 系 pH 10.5

図 5 SI-Cu(II), CPDI-Cu(II)-NH₃ 錯体の連続変化法

(a): SI-Cu(II)-KOH 系, (b): CPDI-Cu(II)-NH₃ 系
錯体濃度 2×10^{-2} mol/l, pH (a): 10.0, (b): 10.5

を生ずる。これは銅アンミン錯体の 600 m μ の吸収とは λ_{max} , ϵ_{max} とともに異なるもので、[CPDI-Cu(II)-(NH₃)] 錯体の生成を示唆している。

3・2・3 連続変化法による水溶性錯体の組成決定 図 5 は SI-Cu(NO₃)₂-KOH 系錯体 (a) および CPDI-Cu(NO₃)₂-NH₃ 系錯体 (b) の連続変化法の結果である。これから SI 対 Cu(II) は 2 対 1, CPDI では 1 対 1 錯体の生成を意味している。

3・3 金属錯体の合成

錯体の合成と分析結果および熱分解温度を表 1 に示した。いずれも粉末状の生成物で SI 金属錯体では配位子と金属が 2 対 1 の錯体, CPDI では 1 対 1 の組成の錯体が生成していることがわかる。これは 3・2・2 で述べた連続変化法の結果と対応している。いずれの配位子でも、銀 (I), 水銀 (II) 錯体では, OH の配位が見られず、銅 (II), ニッケル (II), コバルト (II), 亜鉛 (II) では金属原子 1 原子に 2 分子の割合で水酸イオンが結合していることがわかる。元素組成からは、結晶水の配位は基本分子構造に対しては認められず、もし含んでいても、何分子かの錯体に対し、水分子が 1 個水和するというような状態と考えられる。また同一金属によるアニオンの種類による錯体の組成変化も認められず、IR スペクトルからアニオンの付加も認められなかった。これは水溶液中で得られる金属錯体では、金属塩中のアニオンが十分解離し得るため、DMF 中で見られたようにアニオンの配位や、アニオンの種類による錯体生成の違い⁴⁾ が生じなかったためと考えられる。現に CPDI と銅 (II) イオンとの DMF 中で生成した金属錯体ではここに述べた錯体とは異なった組成の金属錯体を得られ、アニオンの付加および錯体生成にアニオンの影響が認められることが確かめられた⁷⁾。この結果はすでに報告した PMDI^{1,4)}, BTDI²⁾ をリガンドとした場合と比較して極めて類似した挙動

表 1 SI, CPDI 金属錯体の合成と分析および熱分解温度 (°C)*a

金属錯体* ^b	状態	収率* ^c	元素分析値 () 内は計算値 (%)				熱分解温度 (°C)
			C	H	N	M* ^d	
[Cu(SI) ₂ ·(OH) ₂]	緑針状晶	90%以上	32.36 (32.49)	2.89 (2.71)	9.32 (9.47)	21.45 (21.49)	330
[Ni(SI) ₂ ·(OH) ₂]	青白色針状晶	"	32.97 (33.03)	2.93 (2.75)	9.52 (9.63)	20.26 (20.18)	290
[Co(SI) ₂ ·(OH) ₂]	赤紫色針状晶	"	37.09 (37.13)	2.96 (2.75)	9.52 (9.61)	20.34 (20.24)	240
[Zn(SI) ₂ ·(OH) ₂]	白色粉末	"	36.51 (36.46)	3.20 (3.03)	10.60 (10.62)	24.99 (24.81)	300
[Hg(SI) ₂]	無針状晶	"	— (24.09)	— (2.00)	— (7.02)	50.30 (50.30)	360
[Ag(SI) ₂]	灰白色針状晶	"	31.24 (31.38)	2.00 (1.30)	9.07 (9.15)	36.07 (35.25)	330
[Cu(CPDI)·(OH) ₂]	暗緑色粉末	"	35.42 (35.83)	1.29 (1.32)	9.15 (9.28)	21.01 (21.07)	350
[Cu(CPDI)·(NH ₃) ₂]	紫青色粉末	"	35.45 (35.61)	3.30 (3.95)	18.13 (18.46)	20.88 (20.93)	420
[Ni(CPDI)·(OH) ₂]	緑色粉末	"	35.76 (36.19)	2.02 (1.34)	9.32 (9.36)	19.72 (19.64)	300
[Co(CPDI)·(OH) ₂]	赤紫色粉末	"	35.82 (36.16)	2.02 (1.34)	9.38 (9.37)	20.03 (19.72)	240
[Zn(CPDI)·(OH) ₂]	白色粉末	"	35.21 (35.39)	1.71 (1.31)	9.29 (9.17)	21.36 (21.41)	350
[Hg(CPDI)]	白色粉末	"	49.36 (49.33)	1.26 (1.15)	6.96 (6.87)	49.81 (49.37)	450
[Ag(CPDI)]	灰白色粉末	"	34.61 (34.44)	1.37 (1.27)	8.96 (8.92)	34.72 (34.36)	380

*a 熱分解温度 (°C) は TGA 曲線から最も激しく分解が起る温度とした。

*b 錯体の組成式は元素分析, IR スペクトルから表に示したように決定した。

*c 収率は組成式から求めた。

*d 金属の分析は金属錯体を硫酸および硝酸で加熱分解して、すべてキレート滴定法で求めた。誤差範囲 $\pm 0.5\%$ 程度 (C, H, N もほぼ同様)。

なった。

3・4 金属錯体の赤外吸収スペクトル

図6に SI (a), SI-銅(II)錯体 (b), SI-水銀(II)錯体 (c), CPDI-銅(II)錯体 (d), CPDI-水銀(II)錯体 (e) の IR スペクトルを示した。いずれの金属錯体でも 3200cm^{-1} 付近のイミド基に基づく鋭い ν_{NH} は既報に述べた PMDI⁴⁾ の場合と同様に著しく減少し、これは $\text{N} \rightarrow \text{M}$ 結合に基づくものと考えられる。リガンドのイミドカルボニルにもとづく吸収 $\nu_{\text{C=O}}$ は 1775cm^{-1} と 1700cm^{-1} に生じ、金属錯体ではいずれも減少または消失して、 $1500 \sim 1700\text{cm}^{-1}$ に新しく、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}-\text{M}$ 結合による $\nu_{\text{C=O}}$ が生ずる。この吸収帯も金属の種類によって異なり、すでに既報に述べたと同様に解釈される。すなわちこの $\nu_{\text{C=O}}$ は

SI 金属錯体では

CPDI 金属錯体では

の順で低波数に生ずる。

3・5 金属錯体のX線回折

図7に CPDI 金属錯体のX線ディフラクトメーターによる粉末X線回折の結果を示した。これから、いずれの金属錯体でも結晶性を示した。また SI 金属錯体でも同様であった。

3・6 金属錯体の熱安定性

図8に SI (a), SI-銅(II)錯体 (b), CPDI (c), CPDI-銅(II)錯体 (d) の TGA 曲線を示した。SI 金属錯体ではいずれの場合もリガンドイミドに比べて熱安定性は向上した。また表1にはそれぞれの金属錯体の TGA 曲線から得た熱分解温度 ($^{\circ}\text{C}$) を示してあるが、錯体の熱安定性は次の序列となった。

これは pH 滴定曲線から求めた安定性の定性的序列および IR スペクトルの $\nu_{\text{C=O}}$ の序列とほぼ類似した傾向を示した。しかし

図6 SI および CPDI の銅(II), 水銀(II)錯体の IR スペクトル

(a): SI, (b): SI-銅(II)錯体, (c): SI-水銀(II)錯体
(d): CPDI-銅(II)錯体, (e): CPDI-水銀(II)錯体
(KBr 法にて測定)

図7 CPDI 金属錯体のX線回折

(a): CPDI-銅(II), (b): CPDI-ニッケル(II), (c): CPDI-亜鉛(II)
(d): CPDI-水銀(II), (e): CPDI-銀(I)

図8 SI および CPDI とそれらの金属錯体の TGA

(a): SI, (b): SI-Cu(II)錯体, (c): SI-Hg(II)錯体, (d): CPDI
(e): CPDI-Cu(II)錯体, (f): CPDI-Hg(II)錯体

CPDI 金属錯体では水銀(II)錯体を除いて、すべての金属錯体が CPDI より熱安定性は低下していた。

すなわち, TGA から求めた熱安定性の序列は

の序列となり、この序列は pH 滴定曲線からの安定性の定性的序列 IR スペクトルから得られた金属錯体の $\nu_{\text{C=O}}$ の序列とほぼ類似した傾向となる。このように CPDI 金属錯体の熱安定性が低いのは5員環ジイミドのNHの対称性が異なり、配位構造に歪が生じ、そのため高重合生成物が得られ難いためと考えられる。

3・7 その他

これらの金属錯体はいずれも普通みられる溶媒には不溶であり詳細な構造解析は難しいが、元素分析, pH 滴定曲線, IR スペクトル等から推察して、銀(I), 水銀(II)タイプ, その他, 銅(II), コバルト(II), ニッケル(II), 亜鉛(II)タイプに分けられ前者は第2配位子としてOH基を配位しない構造[III]および後者はOHの配位した構造[IV]の混合錯体タイプの構造を含むことが予想される。CPDI 金属錯体では, Ni(II), Co(II)錯体の生成時のゲル状物を湯浴上で乾燥すると緑色, およびピンク

色のつやのある樹脂状固形物が得られる。他の金属錯体でも生成時にはゲル状となるものが、CPDI 錯体ではほとんどである。従って CPDI 錯体が高分子構造をもっていることは予想される。しかし重合度の決定はできなかった。

4 総 括

1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸イミド (CPDI) の合成と熱安定性について種々検討した。CPDI は 1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸無水物 (CPDA) のアンモノリシスにより合成される。CPDI およびモデル化合物コハク酸イミド (SI) と銅 (II), ニッケル (II), コバルト (II), 亜鉛 (II), 水銀 (II), 銀 (I) との水溶液中での錯体生成を pH 滴定曲線, SI-

Cu (II) 錯体の可視スペクトルから検討した。以上の結果を参考に SI, CPDI の金属錯体を合成し, 元素分析, IR スペクトルから水銀 (II), 銀 (I) では $[M(SI)_2]$, $[M(CPDI)]$, その他の金属では $[M(SI)_2(OH)_2]$, $[M(CPDI)(OH)_2]$ 型錯体が生成しているものと考えられる。これらの金属錯体の熱安定性は,

の序列となり, SI ではリガンドイミドの分解温度よりいずれも向上し, pH 滴定曲線, IR スペクトルから得られた金属錯体の $\nu_{C=O}$ の序列と類似した序列となった。しかし CPDI 金属錯体では水銀 (II) を除いて, リガンドイミドの場合より熱安定性は低下した。これは 5 員環イミドの NH の方向性が対称ではないことから, 平面構造をもった配位構造を保って高重合体が得られ難いためと考えられ, キレート環に歪が生じやすいためと考えられる。CPDI 金属錯体は PMDI, BTDI 金属錯体と同様に不融不溶の粉末状で, 分子量の決定, X線による立体構造の決定は難しい。

(昭和 43 年, 日本化学会第 21 年会で一部講演)

— ノ — ト —

正孔によるカブリ核の破壊とポジ像の形成^{*1,*2}

(昭和 45 年 3 月 4 日 受理)

谷 忠 昭^{*3}

1 緒 言

著者は既報において, 分光増感に対し修正電子伝達機構を提出した¹⁻⁵⁾。この機構の最も重要な点は, 非増感色素は励起状態で強力な正孔を形成し, この正孔が銀核を破壊することである。本研究では, カブリ核をもつ乳剤でのポジ像の形成を観測することにより, 励起されたフェノサフラニンにより形成された正孔が銀核を破壊することを確認しようと試みた。

同様のポジ像の形成はすでに, Carroll と Kretchman⁶⁾, Hautot と Sauvenier⁷⁾, および Spencer と Atwell⁸⁾により報告され

ている。著者³⁾, Spencer と Atwell⁸⁾, および Lewis と James⁹⁾はこの現象を, 非増感色素により形成された正孔がカブリ核を破壊したためと考えた。

著者は既報においてフェノサフラニンの分光増感特性を調べ, ホール・トラップの存在下でフェノサフラニンが分光増感することを明らかにし, テトラエチレンペンタミンを添加した場合について詳しく解析した^{10,11)}。その結果と対応させるため, 本研究では既報と同じ乳剤を用いて実験し, とくにテトラエチレンペンタミンの効果について調べた。

2 実 験

本研究では減感色素としてフェノサフラニンを用いた。化学構造は次に示すとおりである。用いたフェノサフラニンは和光純薬工業調製のもので, 試薬特級に相当する。

用いた乳剤は既報と同様の処方 (通常の Single jet 法) で調製した純臭化銀乳剤であり, テトラエチレンペンタミンおよびフ

*1 この報文を「写真の感光機構に関する研究 (第 40 報)」とする。

*2 前報 (第 39 報), 谷 忠昭, 日本写真学会誌, 33, 88 (1970)。

*3 Tadaaki TANI 富士写真フイルム (株) 足柄研究所: 神奈川県足柄上郡南足柄町中沼 210。

1) 谷 忠昭, 本多健一, 菊池真一, 工化, 71, 42 (1968)。

2) 谷 忠昭, 本多健一, 菊池真一, 工化, 72, 129 (1969)。

3) T. Tani, S. Kikuchi, K. Honda, *Phot. Sci. Eng.*, 12, 80 (1968)。

4) T. Tani, *Phot. Sci. Eng.*, 13, 231 (1969)。

5) T. Tani, *Phot. Sci. Eng.*, 14, 63, 72, 237 (1970)。

6) B. H. Carroll, C. M. Kretchman, *Bur. Std. J. Res.*, 10, 449 (1933)。

7) A. Hautot, H. Sauvenier, *Sci. Ind. Phot.*, 29, 401 (1958)。

8) H. E. Spencer, R. E. Atwell, *J. Opt. Soc. Am.*, 58, 1131 (1968)。

9) W. C. Lewis, T. H. James, *Phot. Sci. Eng.*, 13, 54 (1969)。

10) 谷 忠昭, 工化, 72, 2156 (1969)。

11) 谷 忠昭, 工化, 73, 240 (1970)。