—論 文—

写真の発色現象に基づく色素薄膜の電解合成

(1996年7月9日受理)

上原麗樹・佐治哲夫*

カラー写真に用いられる発色現像主薬(PPD)の電解酸化および後続のカップリング反応による有機色素薄膜の作製法について検討した。ITOを指示極とし、窒素置換した0.1 M (1 M = 1 mol dm⁻³) NaOHの水溶液にPPDと、その2倍の濃度のカプラーを加え、定電位電解したところ、三原色の透明で均一な薄膜が生成した。薄膜のSEM像写真より、薄膜は直径が0.1 μm程度の粒子より構成されており、膜厚は0.4~0.5 μmであった。薄膜作成から1か月後の色素の吸光度変化から、安定な色素薄膜を与える最適な現像主薬とカプラーの組み合わせを求めた。サイクリックボルタンメトリーにより、PPDの酸化により生成するキノンジイミン(QDI)の脱アミノ化速度と色素形成速度を求めた。これらの速度より、pHは9から11の範囲が最適であることがわかった。マゼンタ色素薄膜作成時においてPPDの濃度が4 mM以下で均一な薄膜が得られなかった理由はQDIの脱アミノ化にあり、生成したキノノンが均一な色素薄膜の生成を妨げていることがわかった。また、色素薄膜作成における電流効率がPPDの濃度の高いほうが良い理由は、脱アミノ化の速度に比べ、色素生成速度が速くなるためであることが明らかとなった。

1 緒 言

近年の技術の高度化とともに機能性に富んだ有機化合物の薄膜が注目されており、多くの研究がある。これらの研究において、有機化合物の薄膜の作製法が得られる薄膜の機能を左右している。したがって、新しい薄膜の作製法の開発は重要である。有機化合物の薄膜の作製法として、スパッタリング法、真空蒸着法、キャスト法、LB法、電解重合法などがある。しかし、それぞれ短所と長所を有しており、万能な方法はなく、新しい薄膜の作製法の開発が期待されている。一方、電気化学的な方法により作製され実用化されている薄膜は主として金属めっきで代表される無機化合物である。それに比べて、電気化学的な方法により作製される薄膜において有機化合物が実用化されている例は、電着塗装などに限られている。この原因は有機化合物の電気化学的な薄膜化の方法が確立していないことと、有機化合物の薄膜の耐候性が低い点にある。

これまでSajiらは電気化学的な手法による種々の有機薄膜の作製法を提案してきた^{1)~4)}。

カラー写真では、図式1のような発色現象過程が使われている⁵⁾。

本研究ではこの写真の発色現象を応用した電解による新規な有機色素薄膜の作製法について報告する⁶⁾。

2 実 験

2.1 試薬および試料溶液の調製

本研究で用いた現像主薬である*N,N*-ジアルキル-*p*-フェニレンジアミン(*N,N*-ジアルキル-1,4-ベンゼンジアミン、以後PPDと略す)とカプラーの化学構造を図式1と図1に示す。PPD1~4およびカプラーは東京化成社から、PPD5はKodak社から購入し、そのまま用いた。

電気化学的な測定および薄膜作製には、窒素置換した水溶液に1~15 mM (1 mM = 1 mmol dm⁻³)のPPDと、その2倍の濃度に相当するカプラーを加え、10分間攪拌した溶液を用いた。pHは、pH 13 (0.1 M NaOH)を除いて、緩衝溶液を用いて制御した。

- PPD1: R¹=H, R²=R³=CH₃
 PPD2: R¹=H, R²=R³=C₂H₅
 PPD3: R¹=CH₃, R²=R³=C₂H₅
 PPD4: R¹=H, R²=C₂H₅, R³=C₂H₄OH
 PPD5: R¹=CH₃, R²=C₂H₅, R³=C₂H₄NHSO₃CH₃

Scheme 1

Fig. 1 Molecular structures of couplers.

2.2 電気化学的な測定および有機薄膜の作製

サイクリックボルタンメトリー(CV)の測定および成膜には通常のH型セルを用いた。また、基板とした用いたインジウムスズ酸化物透明電極(10 $\Omega/\square$, ITO)はクロロホルム、アセトン、二回蒸留した水(二次蒸留水)でそれぞれ10分間超音波洗浄後、室温で乾燥した。薄膜は三極式ポテンショスタットを用いて1~10分間定電位電解して作製し、得られた薄膜は2次蒸留水で洗浄した。

膜生成量は、薄膜を溶解したメタノール溶液の可視吸収スペクトルを測定し、既知の色素の吸光係数^{7a)}を用いて決定した。

カブラーのpKaはpHを4~12に変化させたときのカブラー水溶液の紫外可視吸収スペクトルにより決定した。

測定は25℃の室温で行った。

3 結果および考察

3.1 薄膜作成

ITOを指示極としたときの1 mM PPD1の水溶液のサイクリックボルタンモグラムは+0.5 V vs. SCEに酸化波を、-0.4 Vに還元波を示した(図2)。酸化波はキノンジイミン(QDI)の生成過程と考えられる。他のPPD2~5についても同様のCVが得られた。窒素置換した0.1 M NaOHの水溶液に1~15 mMのPPDと、その2倍の濃度のPMPを加え、10分間攪拌した溶液を+0.7 V vs. SCEで4分間定電位電解したところ、PPD1の濃度が4 mM以上でITO上にマゼンタ色の透明で均一な薄膜が生成した。PPD1の濃度が4 mM以下では30分間定電位電解しても不均一な薄膜しか得られなかった。カブラーにAAAを用いたところ黄色の薄膜が、NAPを用いたところシアン色の薄膜が得られた。つぎに、現像主薬にPPD2~5(濃度5~10 mM)を、カブ

Fig. 2 Cyclic voltammogram of an aqueous solution containing 1.0 mM PPD1 and 0.1 M NaOH. Scan rate: 0.1 V s⁻¹. Working electrode: ITO.

ラーにPMP, AAA, NAPを用い、同様の電解を試みたところ、いずれも均一な薄膜が得られた。得られた薄膜の可視吸収スペクトルは三原色に相当する吸収ピークを示し(図3)、これらを溶解したメタノール溶液のスペクトルは既報のものと一致した^{7a)}。

以上の結果から、薄膜は図式1に示した写真の発色現象と同様に、PPDの電解酸化によって生成したQDIが溶液中のカブラーと反応して不溶性の色素を生成し、この色素が電極に析出することにより薄膜が生成したと考えられる。

得られた薄膜の表面と断面のSEM像写真より、いずれも直径

Fig. 3 Absorption spectra of the films prepared by the electrolysis of an aqueous solution containing PPD, coupler, and 0.1 M NaOH at ITO electrode. Electrolysis potential: +0.7 V vs. SCE. (a): 8 mM PPD1, 16 mM PMP, 4 min, (b): 8 mM PPD1, 16 mM AAA, 15 s, (c): 5 mM PPD1, 10 mM NAP, 2 min.

Fig. 4 SEM photographs of surface and cross section of the films prepared by the electrolysis of an aqueous solution containing PPD, coupler, and 0.1 M NaOH at ITO electrode. (a), (b): 12 mM PPD2, 24 mM AAA, +0.5 V vs. SCE, 1 min, (c), (d): 10 mM PPD4, 20 mM NAP, +0.6 V vs. SCE, 2 min.

0.1 μm 程度の粒子によって構成されており、また、膜厚は0.4~0.5 μm であることがわかる(図4および文献6の図2)。

図5に種々の濃度のPPD1と、その2倍の濃度のPMPを用いた場合の膜生成量の電解時間変化を示す。PPD1の濃度が高いほど膜の成長速度が速く、また、いずれの濃度においても膜が約35 nmol cm^{-2} で飽和し、それ以上には成長しないことがわかる。これは電解の進行とともに膜の色素の結晶が成長して電極を覆って絶縁膜となり、PPDの電解が止まるためと考えられる。

カプラーにPMP, AAA, NAPを用いた場合の膜生成量の電解時間変化を比較すると、PMPとNAPでは4分ほどで膜生成量が30~40 nmol cm^{-2} となり、これ以上では一定となった(図6)。AAAでは1分ほどで最大となり、その後は時間とともに減少した。生成した黄色色素のCVが+0.2 V *vs.* SCEに酸化波を示したこ

Fig. 5 Amount of the film (Γ) *vs.* electrolysis time (t). Electrolysis potential: +0.7 V *vs.* SCE. $\square$: 4.0 mM PPD1, 8.0 mM PMP, 0.1 M NaOH, $\circ$: 6.1 mM PPD1, 12.2 mM PMP, 0.1 M NaOH, $\triangle$: 9.7 mM PPD1, 19.4 mM PMP, 0.1 M NaOH.

Fig. 6 Amount of the film (Γ) *vs.* electrolysis time (t). Electrolysis potential: +0.7 V *vs.* SCE. $\blacksquare$: 6.0 mM PPD1, 12 mM PMP, 0.1 M NaOH, $\bullet$: 8.0 mM PPD1, 16 mM AAA, 0.1 M NaOH, $\blacktriangle$: 5 mM PPD1, 10 mM NAP, 0.1 M NaOH.

とから、この減少は生成した黄色の色素が電極で酸化されるためであると考えられる。

3.2 色素薄膜の安定性

図7にPPD1を用いて作成したマゼンタ色素薄膜の吸収ピークの吸光度の作成後の経時変化を示す。成膜から1か月後にPMPでは50%, AAAでは90%, NAPでは70%にまで吸光度が減少した。また、PMPでは全体に白っぽくなり、AAAでは色が薄くなり、NAPではかなりはがれてしまった。PMPおよびNAPを用いた場合は吸収ピークがシフトしなかったため、色素の昇華が原因と考えられる。PPD2~5を用いて作成したマゼンタ色素薄膜の吸光度維持率は1か月後でも94%(PPD2), 86%(PPD3), 100%(PPD4), 98%(PPD-5)であった。これらの一連の実験結果から、1か月後でも吸収ピークが変化せず、吸光度比が0.9以上であったPPDとカプラーの組み合わせは以下になった(カッコ内は吸光度比)。

マゼンタ色素(PMP): PPD2(0.95), PPD4(1.00), PPD5(0.98).
黄色色素(AAA): PPD1(0.90), PPD5(0.91). シアン色素(NAP): PPD4(0.95), PPD5(0.95).

安定な色素薄膜を与える現像主薬は、PPD5を除いて、色素によって異なっている。PPD3は、PPD2と比べ、生成する色素の安定性を改善する現像主薬として知られているが⁹⁾、本研究では良好な結果が得られなかった。これはPPD3により生成する色素が、薄膜を形成したときの結晶がPPD2によるものと比べ、不安定で昇華しやすいためと考えられる。

Fig. 7 Absorbance ratio change of the film with the elapse of the time after preparation of the film.

The film was prepared by the electrolysis of an aqueous solution containing PPD, coupler, and 0.1 M NaOH at ITO electrode. Electrolysis time 4 min. $\square$: 8.0 mM PPD1, 16 mM PMP, $\circ$: 12 mM PPD2, 24 mM PMP, +0.5(V *vs.* SCE), $\triangle$: 12 mM PPD3, 24 mM PMP, +0.3 V, $\bullet$: 12 mM PPD4, 24 mM PMP, +0.6 V, $\blacktriangle$: 12 mM PPD5, 24 mM PMP, +0.5 V.

3.3 色素薄膜作成における電流効率

図8に種々の濃度のPPD1を用いたときのマゼンタ色素薄膜作成時における電流効率を示す。PPD1の濃度が高いほうが電流効率がよいことがわかる。これは後で述べるように、PPD1の濃度が高いほうがQDIの濃度が高くなり、そのぶんQDIの脱アミノ化の速度に比べ、色素生成速度が速くなるためと考えられる。

3.4 現像主薬の酸化生成物の後続反応速度

3.4.1 脱アミノ化速度: Tong¹⁰⁾によると、脱アミノ化の速度(QMIの生成速度)は次式のように表される。

$$d[QMI]/dt = k_Q[QDI][OH^-] \quad (1)$$

pH緩衝液を用い、OH⁻の濃度が一定であると仮定すると、(1)式を擬一次反応として取り扱うことができる。

$$d[QMI]/dt = k'_Q[QDI] \quad (2)$$

$$k'_Q = k_Q[OH^-]$$

ガラス状炭素を指示極としたときの0.5 mM PPD1の水溶液の10 V s⁻¹におけるCVは0.0 V vs. SCEに2電子過程の可逆な酸化波と-0.2 Vに分解生成物によると思われる還元波を示した(図9)。これらのピーク電流値の比は掃引速度に大きく依存しており、掃引速度の増加とともに0.0 Vの酸化波の酸化ピーク電流(i_{pa})に対する還元ピーク電流(i_{pc})は増加し、-0.2 Vのピーク電流は減少した。酸化波はQDIの生成過程と考えられる¹¹⁾。小林ら¹¹⁾の報告によると、強アルカリ性(pH 11.2)ではQDIのキノンモノイミン(QMI)への速度はQMIのキノン(Q)への速度よりかなり遅い。したがって、PPDの酸化により生成したQDIはただちにQになり、-0.2 Vで還元されると考えられる。0.0 Vの酸化波のピーク電流比(i_{pc}/i_{pa})よりQDIのQMIへの擬一次速度定数(k'_Q)を求めたところ¹²⁾、1 V s⁻¹で8.9、10 V s⁻¹で11となった。掃引速度にあまり依存しないことから、この反応を一次反応と近似した。

得られたPPD1~5の k_Q の値を表1に示す。フロー法により測定されたBentら⁷⁾による値および傾向とかなりよく一致しており、本研究におけるCVを用いて測定した速度定数は妥当であると考えられる。

3.4.2 色素形成速度: Tongら¹³⁾によると、QDIとカプラー

Fig. 9 Cyclic voltammogram of an aqueous buffer solution containing 0.5 mM PPD1 (pH 11.2). Scan rate: 10 V s⁻¹. Working electrode: Glassy carbon (0.080 cm²).

Table 1 Rate constants of deamination of quinone diimine obtained by cyclic voltammetry

PPD	pH	log [$k_Q/M^{-1} s^{-1}$]	
		Present research	Literature ^{a)}
PPD1	11.2	3.75	4.40
PPD2	11.1	3.71	3.99
PPD3	11.2	2.98	3.22
PPD4	10.9	2.98	4.24
PPD5	10.9	3.62	3.64

a) Ref. 7.

* (CH)との反応は以下ようになる。

ここでIは中間体のロイコ色素である。

いま、Iの濃度を一定とし、定常状態法を適用すると

$$d[\text{Dye}]/dt = k_c[C^-][QDI] \\ = k_c[CH]_0[QDI]/(1 + 10^{pK_a - pH})$$

$$k_c = k_1 k_3 / (k_2 + k_3)$$

ここで $[CH]_0$ はカプラーの初期濃度である。

4当量カプラーでは通常 k_3 が非常に大きく、 k_c を k_1 と近似できる¹⁵⁾。また、 $[CH]_0/(1 + 10^{pK_a - pH})$ の値が $[QDI]$ の値より充分大きい条件下では

$$d[\text{Dye}]/dt = k_D[QDI] \\ k_D = k_1[CH]_0/(1 + 10^{pK_a - pH})$$

となり、擬一次反応として取り扱うことができる。

色素形成速度はカプラーを共存させた緩衝溶液中のPPDのCVのピーク電流比(i_{pc}/i_{pa})¹²⁾より求めた。図10に5 mM PMPを含むpH 10.3の緩衝溶液中の0.5 mM PPD3の典型的なCVMを示す。表2にはこのようにして求めたPPD1~5の k_D と k_1 の値を示す。PPD4では色素形成反応が速すぎて還元ピークを観測

Fig. 8 Current efficiency for the film formation.

Electrolysis potential: +0.7 V vs. SCE. □: 4.0 mM PPD1, 8.0 mM PMP, 0.1 M NaOH, ○: 6.1 mM PPD1, 12.2 mM PMP, 0.1 M NaOH, △: 9.7 mM PPD1, 19.4 mM PMP, 0.1 M NaOH.

Fig. 10 Cyclic voltammogram of an aqueous buffer solution containing 0.5 mM PPD3 and 5 mM PMP (pH 10.3). Scan rate: 20 V s⁻¹. Working electrode: Glassy carbon (0.080 cm²).

Table 2 Rate constants of dye formation

$$\frac{d[\text{Dye}]}{dt} = k_D [\text{QDI}]$$

$$k_D = k_1 [\text{PMP}]_0 / (1 + 10^{\text{pKa} - \text{pH}})$$

PPD	pH	k_D/s^{-1}	$\log [k_1/\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$
PPD1	10.4	458	4.96
PPD2	10.4	862	5.22
PPD3	10.3	69	4.13
PPD5	10.2	187	4.57

Table 3 Calculated rates of dye formation and deamination at various pH, based on k_Q and k_1 . An aqueous solution was assumed to be containing 10 mM PPD1 and 20 mM PMP.

pH	$\frac{d[\text{Dye}]}{dt}/\text{M s}^{-1}$	$\frac{d[\text{QMI}]}{dt}/\text{M s}^{-1}$
7	8.52	5.6×10^{-6}
8	16.4	5.6×10^{-5}
9	18.1	5.6×10^{-4}
10	18.2	5.6×10^{-3}
11	18.3	5.6×10^{-2}
12	18.3	5.6×10^{-1}
13	18.3	5.6

Table 4 Rates of dye formation and deamination at various concentrations of PPD1. The concentration of PMP was assumed to be twice that of PPD1. pH: 13.

[PPD1]/mM	$\frac{d[\text{Dye}]}{dt}/\text{M s}^{-1}$	$\frac{d[\text{QMI}]}{dt}/\text{M s}^{-1}$
1.0	0.18	0.56
2.0	0.73	1.1
3.0	1.7	1.7
4.0	2.9	2.2
6.0	6.6	3.4
10	18.3	5.6

できなかった。

3.5 薄膜形成における最適な pH と濃度

以下に、得られた k_Q と k_1 を用い、pH と PPD の濃度が薄膜作成にどのように影響するかについて検討した。薄膜作成に 10 mM PPD1, 20 mM PMP を用いた場合の色素形成速度および脱アミノ化速度の計算結果は表 3 のようになった。色素形成速度は pH の増加とともに大きくなり、pH 9 以上で一定になった。脱アミノ化の速度が色素形成速度の 100 分の 1 以下になるのは pH 11 以下であった。したがって、成膜条件下では、pH は 9 から 11 の範囲が最適であることがわかる。このことはカラー写真の発色現象が pH 10~11 の現像液によって行われることと一致している¹⁴⁾。本研究で用いた pH 13 では QDI の約 30% が脱アミノ化反応に消費されていたことになる。

つぎに、pH 13 で PMP の濃度を PPD-1 の濃度の 2 倍にし、PPD1 の濃度を変えたときの色素形成速度および脱アミノ化速度の計算結果は表 4 のようになった。PPD1 の濃度が 4 mM 未満であると脱アミノ化速度が色素形成速度より速くなる。マゼンタ色素薄膜作成時において PPD1 の濃度が 4 mM 以下において均一な薄膜が得られなかった理由は QDI の脱アミノ化にあり、生成した Q が均一な色素薄膜の生成を妨げていると考えられる。また、先に述べた低濃度で電流効率が悪かった理由もこの脱アミノ化にあると考えられる。

4 ま と め

カラー写真の発色現象の過程の色素薄膜作成への応用を検討した。その結果、三原色の透明で均一な薄膜が容易にえられることを明らかにした。また、安定な薄膜を与える最適な現像主薬とカプラーの組合せが求められた。さらに、サイクリックボルタンメトリーにより PPD の電解酸化により生成する QDI の脱アミノ化と色素形成の速度比が電流効率、適する pH, PPD 濃度、カプラー濃度を支配していることが明らかとなった。

- 1) K. Hoshino, T. Saji, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 881 (1987).
- 2) T. Saji, K. Hoshino, Y. Ishii, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 450 (1987).
- 3) T. Saji, Y. Yamada, H. Tani, *Chem. Lett.*, **1992**, 2091.
- 4) T. Saji, K. Ebata, K. Sugawara, S. Liu, K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6053 (1994).
- 5) R. Fisher, H. Siegrist, *Photogr. Korresp.*, **51**, 18 (1914).
- 6) 本研究の速報, T. Saji, K. Uehara, K. Sugawara, S. Liu, *Chem. Lett.*, **1994**, 519.
- 7) R. L. Bent, G. H. Brown, M. C. Glesman, D. P. Harnish, *Photogr. Sci. Eng.*, **8**, 125 (1964).
- 8) G. H. Brown, J. Figueras, R. J. Gledhill, C. J. Kibler, F. C. McCrossen, S. M. Parmerter, P. W. Vittum, A. Weissberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2919 (1957).
- 9) 新井厚明編, “高機能フォトケミカルス”, シーエムシー (1986), p. 234.
- 10) L. K. Tong, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1090 (1954); L. K. J. Tong, M. C. Glesmann, R. L. Bent, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1988 (1960); L. K. J. Tong, M. C. Glesmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5827 (1956).
- 11) 小林裕幸, 徐文, 大野隆司, 水澤伸也, 日本写真学会誌, **48**, 175 (1985); L. K. J. Tong, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1090 (1954).
- 12) R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
- 13) L. K. J. Tong, M. C. Glesmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5164 (1968).
- 14) 文献 9, p. 144.

Electrochemical Formations of Dye Films Based on Chromogenic Development of Photography

Kazuki UEHARA and Tetsuo SAJI*

*Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology;
Ohkayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan*

Electrochemical formation of dye films based on chromogenic development of photography was studied. Colored dye films were prepared on an indium tin oxide (ITO) electrode by controlled potential electrolysis (oxidation) of 1,4-benzenediamine derivative (PPD) followed by a reaction with a coupler. Growth of the film stopped within a few minutes. The cessation of the growth was ascribed to coverage of the electrode with the film of electric insulation. Scanning electron micrographs of these films indicate that these films are uniform with thickness of 0.4~0.5 μm . Appropriate combinations of PPD and coupler to give stable film were obtained by measuring the change of absorption spectra of the films after one month. The rate constants of deamination and dye formation of quinone diimine (QDI) were measured by cyclic voltammetry. Appropriate pH and concentrations of PPD and coupler for the film formation were discussed by comparison of rate of the dye formation with that of the deamination. It was found that suitable pH of the film formation is 9 to 11 region. Failure of film formation in the lower concentrations of PPD and coupler was ascribed to the deamination of QDI.