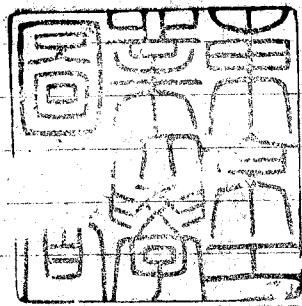


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	光分解を用いる印写材料の基礎的研究
Title(English)	
著者(和文)	山瀬利博
Author(English)	TOSHIHIRO YAMASE
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第362号, 授与年月日:1970年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:井上英一
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第362号, Conferred date:1970/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

光分解を用いる印字材料の
基礎的研究



指導教官

井上英一教授

印字工学研究施設 7070

山瀬利博

東京工業大学 282863

目次

第1章 緒論		
1-1	研究の目的	1
1-2	関連する光化学過程の基礎事項	2
1-2-1	カルボニル基の励起状態	2
1-2-2	スートランス異性化反応	5
	文献	8
1-3	研究の内容	9
第2章 4-メトキシ- α -ナフトールの光化学初期過程		10
2-1	緒言	10
2-2	実験	10
2-2-1	試料の調製	10
2-2-2	量子収率の測定	12
2-3	結果と考察	14
2-3-1	量子収率の 4-メトキシ- α -ナフトール濃度, 光照射時間, 光強度依存性	14
2-3-2	溶媒効果	15
2-3-3	重原子効果	16
2-3-4	共存酸素効果	17
2-3-5	ケイ光	17
2-3-6	313 nm 照射による光化学過程に関する考察	18
2-3-7	色素増感反応と量子収率	21
2-3-8	色素のケイ光	23
2-3-9	色素増感反応についての考察	23
	文献	26
第3章 N,N-ジメチルジチオカバジン酸ナトリウムの光分解過程 (I)		27
3-1	緒言	27
3-2	実験	27
3-3	結果と考察	29
3-3-1	電子スペクトルと紫外線照射による変化	29
3-3-2	量子収率の S MTC 濃度, 光強度依存性	31
3-3-3	添加剤効果	31
3-3-4	酢酸銅による S MTC の定量	32

3-3-5 増感反応と量子収率	33
文献	37
第4章 <i>N,N</i> -ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムの光分解過程(III)	38
4-1 緒言	38
4-2 実験	38
4-3 結果と考察	40
4-3-1 254 nm 照射による SHTC の吸収率の变化と量子収率	40
4-3-2 光分解生成物	41
4-3-3 増感光分解	45
文献	50
第5章 アジン色素によるヘキサメチレンジチオカルバミン酸ヘキサメチレンアミン (HHTC) の増感分解	51
5-1 緒言	51
5-2 実験	52
5-3 結果と考察	52
5-3-1 光分解速度	53
5-3-2 色素濃度依存性	53
5-3-3 HHTC 濃度依存性	53
5-3-4 アリルチオ尿素の効果	53
5-3-5 酸素の効果	57
5-3-6 増感機構	59
文献	62
第6章 キサンテン系色素による HHTC の増感分解	63
6-1 緒言	63
6-2 実験	63
6-3 結果	64
6-3-1 増感分解量子収率と濃度依存性	64
6-3-2 アリルチオ尿素の影響	68
6-3-3 酸素の効果	71
6-3-4 DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane), TME (tetramethylethylene), β -TME の効果	71
6-3-5 酸素の消費	75
6-4 考察	77
文献	85
第7章 アリルケトン及びアリル炭化水素による HHTC の増感分解	86

7-1	緒言	86
7-2	実験	86
7-3	結果	86
7-3-1	増感分解量収率とHMTC濃度依り性	86
7-3-2	41光の消光 (Quenching)	94
7-3-3	DABCO, TMEの影響	94
7-4	考察	101
	文献	105
第8章	テトラメチル4ウラムジスルフィド (TMTD) の光化学過程 とジチオカルバメートの光分解及び増感分解過程の電子論 的考察	106
8-1	緒言	106
8-2	実験	106
8-3	結果	106
8-3-1	電子スペクトルと紫外線照射による変化	106
8-3-2	酢酸銅によるTMTDの定量	108
8-3-3	増感反応と量収率	110
8-4	考察	112
8-4-1	ジチオカルバミン酸塩の光分解の電子論的考察	112
8-4-2	ジチオカルバミン酸塩の増感分解の電子論的考察	114
	文献	120
第9章	二種の色素を用いる印写システムとその他の印写材料	121
9-1	リボアゼン-メチンブルーの光レドックス反応	121
9-1-1	緒言	121
9-1-2	実験	121
9-1-3	結果と考察	122
9-1-3-1	電子スペクトル	122
9-1-3-2	RF濃度, 光強度, 酸素の効果	125
9-1-3-3	DL-メチオンの効果	131
	文献	136
9-2	その他の光消色反応系の探索とカルバメート錯体の光電導	137
9-2-1	緒言	137
9-2-2	実験	137
9-2-3	結果	138
9-2-3-1	色素とロコマラカイトグリーン系の	138

	9-2-3-2	メタリニウムと2,4-ジニトロフェニルドラジンの系	138
	9-2-3-3	ジチオカルバマート錯体の光電導	144
		文献	147
第10章		結論	148
		発表文献	151
		謝辞	153
付録		主な物質の構造式	I, II

第1章 緒論

1-1. 研究の目的

光分解を用いる印写材料としてはジアゾニウム塩がよく知られており、これはジアゾニウム塩の光分解性とフェールとのカップリングにお発色反応を利用したものである。すなわち最初に画像露光をしジアゾニウム塩を分解した後フェールを反応させると未露光部に発色像をえることができる。しかしながらジアゾニウム塩は光学増感分解が難しいため感光波長域を拓げることができなかった。本研究の目的は光分解、光学増感分解性で適当な処理により発色する感光性物質の開発とこの種の有機化合物の光化学過程、及び増感分解過程を明らかにすることである。特に後者の増感分解が応用上興味がありこれを有機化合物の光分解過程と組合わせて研究することは重要である。

本研究では上記の要請に合うものとしてすでに感熱写真として実用化されている4-メチルシオナフトールを選びその光化学過程を明らかにし、さらに新しい印写材料としてジチオカルバミン酸のアルカリ金属塩、アモニウム塩が有望であることを見出した。ジチオカルバミン酸の光化学反応についてはこれまでほとんど知られておらず、かつにジチオカルバミン酸エステル¹⁾の光分解が報告されていたにすぎなかった。そこでジチオカルバミン酸塩の直接光分解、増感分解を検討し4-メチルシオナフトールのそれと合わせてこの種の印写材料の有機化合物の増感反応のメカニズムの解明を試みた。

さらにこれらの研究を通してえられた成果のその他の印写材料としての可能性についても検討した。

そこで本研究を行なうにあたり関連ある光化学基礎事項として、カルボニル基の励起状態、シストランス異性化反応について述べる。

1-2. 関連する光化学過程の基礎事項

シチオカルバメート、アールケトンの励起状態を知るにはこれらに共通とみられるカルボニル基の励起状態を知ることである。さらに増感反応についてこの機構を知る上でシストランス異性化反応の増感反応の説明が比較的詳しく研究されていると見て適当と思われるが、機構が解明された例はまわめて少ない。

1-2-1 カルボニル基の励起状態

カルボニル基の励起状態をもっとも簡単なホルムアルデヒドについてまず述べる。図1-1に示すようにホルムアルデヒドの炭素原子は sp^2 構造をもち酸素原子は sp 構造に近い構造をもちていると考えられている。この場合 C-O の σ 結合は炭素原子の sp^2 軌道と酸素原子 sp の軌道との重なりにおこり、また C-O の π 結合は両者の分子面に垂直な $2p_x$ 軌道の重なりにおこる。酸素原子上の 2対の遊離電子は C-O の σ 結合の生成に用いられなかった残りの sp 軌道に1対と、 $2p_y$ 軌道 (n 軌道とよぶこともある) に1対が入る。

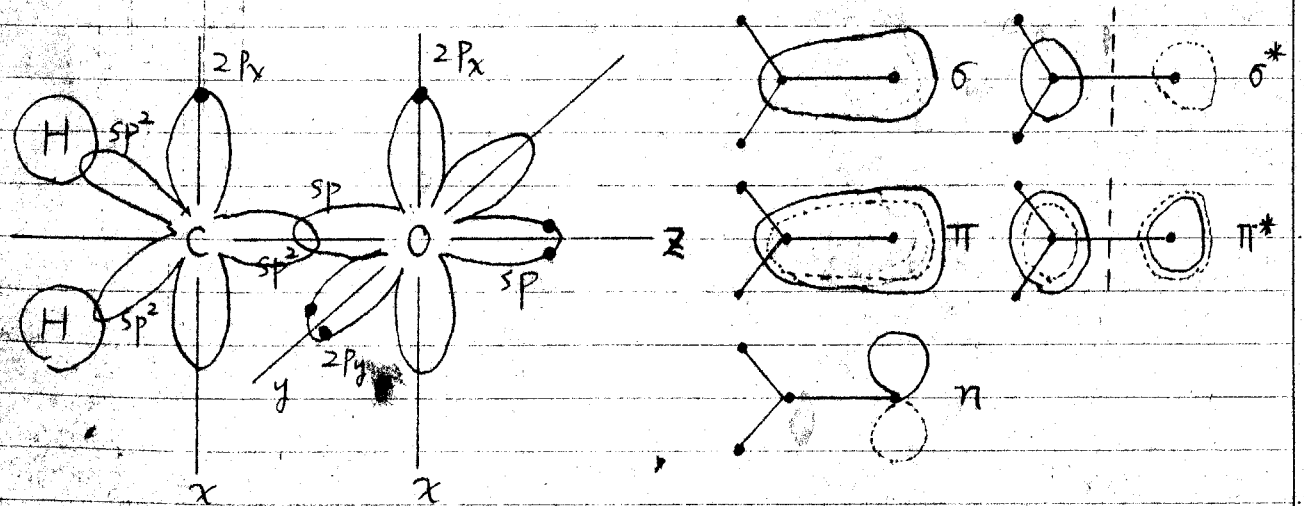
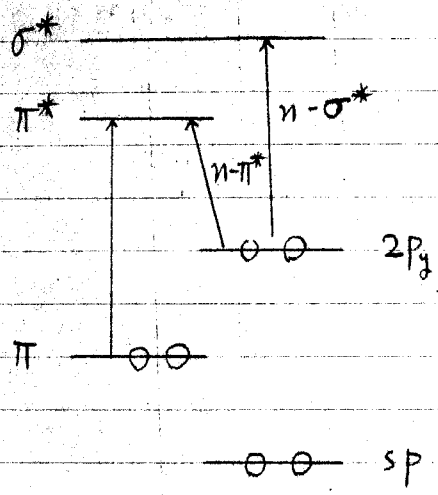


図1-2 ホルムアルデヒドの分子軌道
— 分子軌道の符号が ⊕ ⊖

図1-1

ホルムアルデヒドの各分子軌道の形を図1-2に示す。各軌道のエネルギー準位は σ, π, n, π^* の順に高くなる。ホルムアルデヒドが $1500 \sim 1600 \text{ \AA}$ の光を吸収すると C-O の結合性 π 軌道にある1個の π 電子が反結合性の π^* 軌道に励起される。この過程を C-O の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移というがこれはエチレンなどの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移と同じ性質のものである。ところが $2300 \sim 3500 \text{ \AA}$ の光を吸収すると酸素原子上の非結合性の $2p_y$ 軌道にあつた遊離電子対の1個が π^* 軌道に励起される。この過程を $n \rightarrow \pi^*$ 遷移という(図1-3)。ホルムアルデヒドが $n \rightarrow \pi^*$ 励起分子になると表1-1に示すおに C-O 結合の長さは伸び、また C-O



結合は (H₂面から Δ の角度だけずれて、三角錐形になるといわれている。ホルムアルデヒドはまた $1700 \sim 1800 \text{ \AA}$ の光を吸収すると酸素原子上の遊離電子対の1個が反結合性の σ^* 軌道に遷移する。この遷移過程を $n \rightarrow \sigma^*$ 遷移という。

図1-3 ホルムアルデヒドの電子遷移

アルデヒドやケトンの光化学反応でとくに重要なのは $n \rightarrow \pi^*$

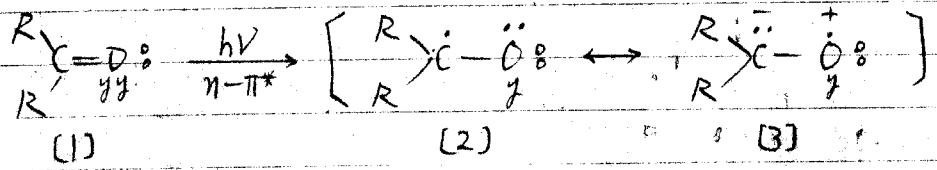
遷移である。これは (i) カルボニル化合物の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移が $2800 \sim 3600 \text{ \AA}$ の光の吸収において起こるため、ふつうの高圧水銀ランプの照射でも容易に起こらせることができる。

表1-1 ホルムアルデヒドの $n \rightarrow \pi^*$ 励起状態。

	基底状態	一重項状態	三重項状態
$r_0(\text{C-H}), \text{ \AA}$	1.12 ~ 1.09	1.09	—
$r_0(\text{C-O}), \text{ \AA}$	1.21 ~ 1.22	1.32	1.31
$\angle \text{HCH}$	$118 \sim 120^\circ$	$120 \sim 122^\circ$	—
$\angle \Delta$	0°	$20 \sim 27^\circ$	35°

さらに (ii) $n-\pi^*$ 励起状態では一重項-三重項のエネルギー差 ($\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) が $\pi-\pi^*$ 励起状態のもの ($\sim 30000 \text{ cm}^{-1}$) に比べて小さく intersystem crossing が容易に起こり寿命の長い三重項状態が生成し易いなどの理由からである。

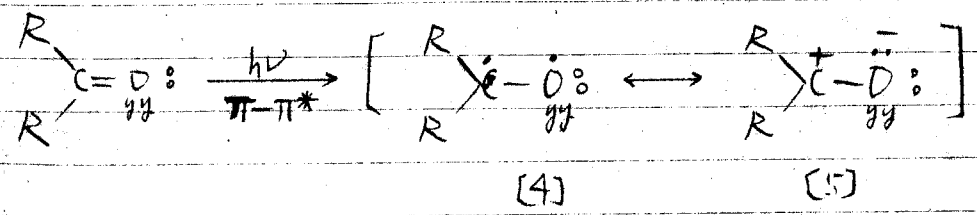
そこでこの $n-\pi^*$ 励起状態の電子構造は次のように書き表わすのが便利である。³⁾



ここで σ 印は sp 軌道上有る電子を、 γ 印は $2p_y$ 軌道上有る電子を、また \cdot 印は π 電子をあらわす。もちろん (1) は基底状態であり、(2)、(3) は $n-\pi^*$ 励起状態である。

このうち (2) では C も O も形式荷電をもたず、 C 上には 1 個の π 電子が、 O 上には 1 個の γ 電子が孤立していて、これがラジカルの性質をもつことを示している。しかし (3) では C は負に O は正に荷電している。この分極は (2) に近い構造であろうが、 O の付近の電子密度は基底状態に比べて減少していることは確かなのである。これらのことは図 1-2 をみれば容易に理解できる。すなわち π 軌道は C よりも O に π 電子が集積する形になっているが、それと直交する π^* 軌道は逆の分極を起こすような形になっているからである。

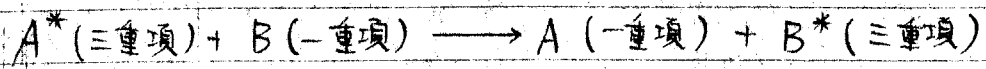
カルボニル基の $\pi-\pi^*$ 励起状態の電子構造は (4) と (5) であらわすことができる。(5) の奇異が多いであろう。



1-2-2 シス-トランス 異性化反応

シス-トランス 光異性化の反応については 簡単な エチレン誘導体からカロチノイド色素の
 様な複雑なものまで、多くの研究が行なわれているが その機構が 解明された例は 極めて
 少ない。例え⁴⁾ば trans-スタイルベンのイソペンタン溶液を 3000 Å 付近の波長の光で照
 射すると、cis-スタイルベンに異性化するが McClure⁵⁾ 及び Fischer⁶⁾ らは 次の様な機
 構を考えている。すなわち トランス体が まず 最低励起一重項状態に 励起される。これが第二の
 一重項状態を経て、三重項状態に移り、この三重項状態からシス体とトランス体ができると
 ある。しかし 未解決の問題も多く 現在まだ 決定的な結論はえられていない。

シス-トランス 異性化は また 増感剤の存在で 光照射することにより 効率よく起こすことができる。
 例え⁷⁾ば、cis-または trans-スタイルベンを各種のカルボニル化合物を増感剤として 光異性化を
 行なうと、トランス体とシス体の混合物になるが、Hammond⁸⁾ らは その混存比と増感剤の
 三重項状態のエネルギー値との間に 極大が存在することをみ出し、この光増感反応の機
 構を次のように考えた。すなわち この反応では まず 増感剤であるカルボニル化合物が光に
 おいて、一重項状態に励起される。この一重項状態は 前述の如く intersystem crossing
 を起こし易くして ただちに 三重項状態の励起分子となり、これが不飽和結合にその励起エネ
 ルギーを移し 自分は 基底状態に戻ると同時に 不飽和結合を 三重項状態に励起する。
 一般に 励起分子が他分子と衝突して その励起エネルギーを他分子に与える場合、すなわち
 エネルギー移動が行なわれる場合には まちろん エネルギー保存則が成立するが それ以外にスピ
 ン保存則が成立して 次の形で行なわれることが多い。



しかも このエネルギー移動が行なわれるためには エネルギー供与体 A の三重項状態への励起エネルギーが エネルギー受容体 B のそれよりも大きくなければならない。

ところで スチルベンの場合、シス型のものと トランス型の物とは 三重項状態への励起エネルギーが異なり、シス型の場合は 57 kcal/mol であり、トランス型の場合は 50 kcal/mol である。

従って、増感剤の三重項状態への励起エネルギーが 57 kcal/mol よりも大きければ、その励起エネルギーをシス体にもトランス体にも移すことができる。スチルベンの異性化は三重項状態を経

行なわれるのであり、もしこのような大きい励起エネルギーをもった増感剤を用いるとシス体のみもトランス体のみも異性化が起こり、平衡状態に達したときには、いつでも同じ割合のシス-ト

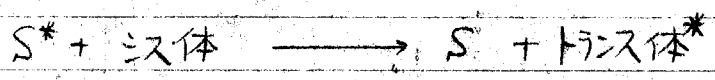
ランス混在比を与える筈である。しかし増感剤の励起エネルギーが 50 ~ 57 kcal/mol の間にあれば トランス体のみが励起されシス体は励起されない。この場合はトランス体のみ

が異性化が起こりシス体の割合がふえる筈である。増感剤の三重項エネルギーと混在比

プロット曲線に極大点があるのはおおよその考えを支持しているように思われる。しかしなお

一つの根本的な疑問が残る。それは励起エネルギーが 50 kcal/mol よりも増感剤を用いたときにはなお異性化が起こっていることである。これに対して、Hammond は

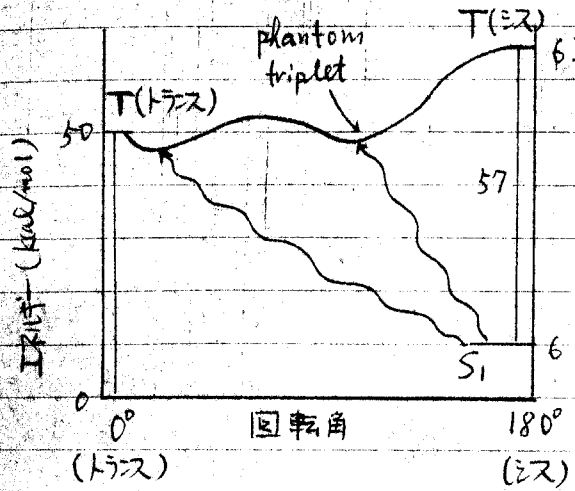
励起増感剤 S^* においてシス体が励起トランス体にかわり考えた。すなわち、次の反応が起こると推定した。



一般に分子が光を吸収して励起状態になるときは Franck-Condon の原理が成立

分子は、基底状態の形をそのまま保って、電子のみが励起される。すなわち、分子はいわゆる vertical transition において励起される。しかし、ここで問題にしているのは S^* から cis-スチレンへのエネルギー移動であって Franck-Condon の原理とは無関係である。

Hammondらはこの場合 図1-4 に波形で示したおな nonvertical transition



が可能であり、それにおいて phantom triplet とおぼれるものが生成されると考えた。図1-4で S_1 はシス体の基底状態で、このエネルギーがトランス体のそれより 6 kcal/mol だけ高いことを示している。

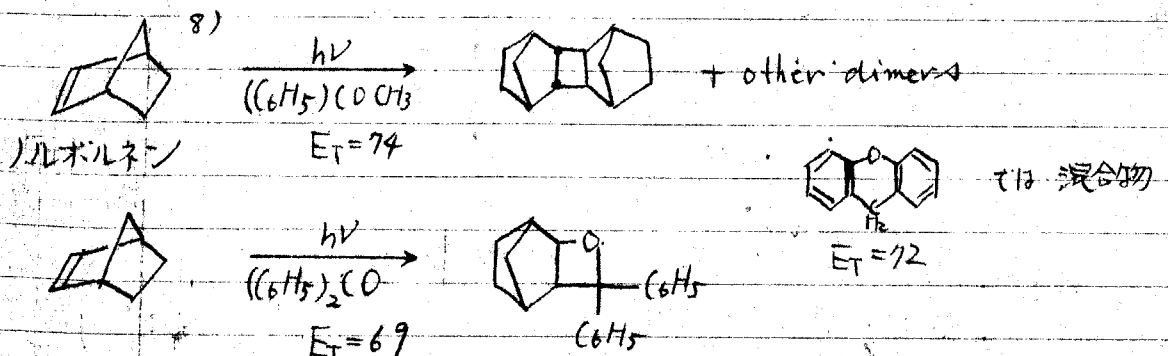
図1-4

phantom triplet の言葉通り 幽霊のようなものでおわかりないが、C-C 結合が伸びたものために想像されている。このおな状態に励起されると あとは少しのエネルギーでポピュラー面を伝わりて移行し、結局 シス体からトランス体ができるのであろうと Hammondらは

考えた。⁸⁾

一方 増感剤の三重項エネルギーが オレフィンのそれより小さい場合 オレフィンへの付加反応 (ET)

がある種の増感剤において起る。その例を下に示す。⁹⁾



8
文 献

- 1) 大河原, 山科, 石山, 井本, 工化 66, 1383 (1963)
大河原, 中井, 森下, 井本, 工化 67, 130 (1964)
- 2) J.C.D. Brand, D.G. Williamson, "Adv. in Phys. Org. Chem." (V. Gold),
Academic Press p365
- 3) H.E. Zimmerman, "Adv. in Photochemistry." (W.A. Noyes, Jr., G.S. Hammond,
J.N. Pitts,) Vol. 1, p183 Interscience (1963)
- 4) 外山, "光化学とその応用" (管, 小泉, 田中編), p71, 化学同人 (1965)
G.M. Wyman, (Chem. Revs., 55, 625 (1955))
- 5) R.H. Dyck, D.S. McClure, J. Chem. Phys., 36, 2326 (1962)
- 6) S. Malkin, E. Fischer, J. Phys. Chem., 68, 1153 (1964)
- 7) G.S. Hammond et al, J. Am. Chem. Soc., 85, 2515 (1963); 84, 4983 (1962)
88, 4769 (1966)
- 8) G.S. Hammond et al, *ibid* 86, 3197 (1964)
- 9) H.D. Scharf, F. Korte, Tetrahedron Letters, 821 (1963)

1-3 研究の内容

研究の内容を 10章に分けた。その分り方と章題名を次に示す。

第1章 緒論

第2章 4-メトキシ-D-ナフトールの光化学初期過程

第3章 N,N-ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムの光分解過程 (I)

第4章 N,N-ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムの光分解過程 (II)

第5章 4アジン色素によるヘキサメチレンジチオカルバミン酸ヘキサメチレン
アミン (HMTC) の増感分解

第6章 キサンテン系色素による HMTC の増感分解

第7章 アリールアミン, およびアリール炭化水素による HMTC の増感分解

第8章 テトラメチルチオジスルフィド (TMTD) の光化学過程とジチオカルバ
マートの光分解及び増感分解過程の電子論的考察

第9章 二種の色素を用いる印字システムとその他の印字材料

第10章 結論

謝辞

第2章 4-メキシ-d-ナフトールの光化学初期過程

2-1 緒言

光分解性で金属イオンを還元する性質をもつ有機化合物を感光性物質とし、これと高級脂肪酸銀とを熱可塑性結着剤で分離分散した状態で加熱すると発色する。従って初めに画像露光として感光性物質を分解した後、加熱すれば定着された画像を与える。この組合わせは光定着性単純記録体となり、またジアゾ化合物では困難であった色素増感(感光波長域の増感)も可能であり一つのすぐれた複写材料である。¹⁾ 本章では感光性物質として4-メキシ-d-ナフトールを選びその光化学過程と色素増感反応について調べ、この種の感熱写真の基礎的問題を明らかにすることを試みた。313nm光照射による光化学過程、色素増感における光化学過程に関する結果を述べる。

2-2 実験

紫外光を励起光のときはトリオキサト鉄カリウムを化学光量計として用い、313nmの励起光による4-メキシ-d-ナフトールの光反応量子収率およびその溶解媒効果、添加剤効果、共存酸素効果を調べ、ついで可視光域に対してはライネック塩を化学光量計として色素増感反応の量子収率を測定した。

2-2-1 試料の調製

4-メキシ-d-ナフトールは文献²⁾に若干の検討を加えて次のように合成した。脱水メチル250mlに乾燥塩化水素ガス50gを吸収させていたアルコール性塩酸(250g)に1,4-ジオキシナフタリン50gを加えかき混ぜながら2日間放置する。反応液を吸引ろ過しろ液を700mlの水に加える。30分間放置後ろ過した黒色タール状物質は

目的物を含むのを捨てて残しておく。ろ液からただちに白色の針状結晶が析出する。黒色タール状物質を水700mlに加えて熱し熱時ろ過するとろ液には白色針状結晶が析出してくる。このさい残分として黒色タール状物がろ紙上に残るが、これを上と同様にして繰り返せば白色針状結晶をさらにえることができる。その量は次第に少なくなるので適当なところでやめる。このようにしてえた白色針状結晶を集めベンゼンから3回再結晶した。えられた結晶の融点は129~130°Cで文献値と一致し収率約1~2%であった。溶媒としてメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、シロヘキサン、n-ヘキサン、ジメチルホルムアミド、四塩化炭素、クロロホルムは市販のスペクトル用特級試薬をそのまま用いた。色素はすべて市販のものをそのまま使用した。

添加剤の中、ナフタリンはゾーンメルティング7回行って精製したものを、二臭化エチレン、D-ブロムナフタリン、二臭化メチレンは市販特級のものを使用した。

化学光量計(トリオキサト鉄(III)カリウム³⁾)は1.5mol%シュウ酸カリウム(市販特級)水溶液と1.5mol%塩化第二鉄(市販特級)水溶液の3:1混合溶液を激しくかきまぜて生ずる沈澱物を3回温水から再結晶し45°Cで空気乾燥する。取り扱いは赤色安全光下で行った。

化学光量計(ライネック塩⁴⁾)は市販のライネック塩(アンモニウム塩として市販)25gを40~50°Cの温水400mlに溶かしかきまぜながら硝酸カリウム75gを加え、充分かきまぜて硝酸カリウムを溶解させた後冷却し析出した沈澱物をろ過捕集する。これは $K[(Cr(NH_4)_2(SCN)_4) \cdot H_2O]$ の分子式で表わされるカリウム塩で、これを2~3%の硝酸

カリウムを含む温水 300ml で再結晶する。この操作も 3回繰り返して得た結晶

を真空デシケーター中無水五酸化リン上で乾燥させて無水のライネック塩をえた。

これらの取り扱いには写真用安全光下で行ない、えられた結晶は光を遮断し貯えた。収量

13g。

2-2-2 量子収率の測定

4-メチシロキソールの光化学反応において変化した量は 320 nm の吸収の減少を

測定することによって求めた。セルは反応容器、光量計容器 いづれも四面透明、光路 1cm,

高さ 5cm, 入り合わせ キャップ付の石英セルを使用した。313 nm 励起光源としては

ウシオ USH-250D 超高压水銀灯を使用し、フィルターとしては硫酸ニッケル 27.6g

+硫酸コバルト 8.4g +フタル酸水素カリウム 0.1g / 100ml 水, 5cm の光路を

この溶液フィルターを用いて 313 nm を取り出した。光量計として約 0.006 mol %

(0.5N 硫酸溶液) トリオキサリト鉄(III)カリウム溶液を使用した。313 nm 照射によ

って生じた第一鉄イオンは 光量計セル(4ml 容量)の 2ml を 20ml メスフラスコに

採り、呈色試薬の 0-フェナントリン 0.2% 水溶液 10ml, バッファー (1N 酢酸

ナトリウム (600 ml, 1N 硫酸 360 ml を混合 1l とした物) 5ml を加え充分発

色させて 20ml 標線まで水で希釈し、これを 510 nm で比色定量した (pH 3.2 ~

3.5)。

546 nm, 436 nm 励起光源としては ウシオ USH-500D 超高压水銀灯を使用し、熱線

を切るため 赤外吸収フィルターをフィルター群に加え さらにセル室に循環水を通した。

フィルターは 東芝 KL-54 + V0-52 + 赤外吸収フィルター, 東芝 V-VI + VB-2 + 赤外吸収

フィルターを組み合わせて それぞれ 546 nm, 436 nm 単色光をとり出した。光量計として

ライネック塩 約 0.01 M 水溶液を使用した。光反応において生ずる チオシアナートイオンは

光量計セルから 2 ml を 25 ml メスフラスコにとり, 呈色試薬 0.1 M - 硝酸第二鉄

+ 0.5 M 過塩素酸混合水溶液 20 ml 加 標線まで 水で希釈し, これを 450 nm

で比色定量して チオシアナートイオン濃度を求める。なお 暗反応により生じた チオシアナートイオン

を求めるため 暗所においた ライネック塩水溶液についても 同様に処理して チオシアナートイオン

濃度を求めて 上から求めた濃度より 差し引けば, これが 光反応のみにより生じた チオシア

ナートイオンの量を与える。

吸光度測定には 日立パーキンエーラー分光器 139 を用い, 200 ~ 700 nm 吸収

波形測定には 日立ラピッドスキャン分光光度計を, ケイ光測定には 島津自記光電分光光

度計 SV-50A と ケイ光エネルギー分布測定装置を組合わせたものを使用した。

分子吸収係数については 4-メキシロ- α -ナフトールの 320 nm, O-フェナントリン第一鉄

錯体の 510 nm について, それぞれ $6.67 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $1.22 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

	ϵ_{546}	ϵ_{320}	ϵ_{436}
エリスロシン	9.08×10^4	1.30×10^4	—
ローズベンガル	6.25×10^4	9.14×10^3	—
フロキシン	9.38×10^4	1.04×10^4	—
エオシン黄	8.18×10^3	6.13×10^3	—
ウラニン	—	3.38×10^3	1.00×10^4
ナフタリン ⁵⁾	$\epsilon_{310} \approx 200$, $\epsilon_{320} \approx 20$		
二臭化メチレン ⁶⁾	$\epsilon_{240} \approx 250$, $\epsilon_{270} \approx 7$		
二臭化エチレン ⁶⁾	$\epsilon_{280} \approx 6$, $\epsilon_{290} \approx 25$		
チオシアナート鉄錯体 ⁴⁾	$\epsilon_{450} \approx 4.30 \times 10^3$		

添加剤, 色素, チオシアナート鉄錯体については

左表の値を用いた。

溶存酸素の除去には 試料冷却剤として

ドライアイス-アセトン系を用い, 冷却-脱気サイクルを 10 回行なって 脱気後シールした

試料を測定した。

量子収率測定は 反応温度 40°C のとき以外はすべて 常温 (22°C) で行ない、共存酸

素効果の実験以外は 共存酸素は飽和とみなされる。

ライネツ塩の 546 nm, 436 nm での量子収率は それぞれ 0.28, 0.38 を、

トリオキサト鉄(III)カリウム塩の 313 nm でのそれは 1/1 を用いた。

2-3 結果と考察

2-3-1 量子収率の 4-メトキシ- α -ナフトール濃度, 光照射時間, 光強度依存性
四塩化炭素溶液での吸収スペクトルを 図 2-1 に示す。種々の溶媒中で 4-メ

キシ- α -ナフトール (4MN) は 320 nm に吸収ピークをもち、この吸収ピークが 313 nm 光

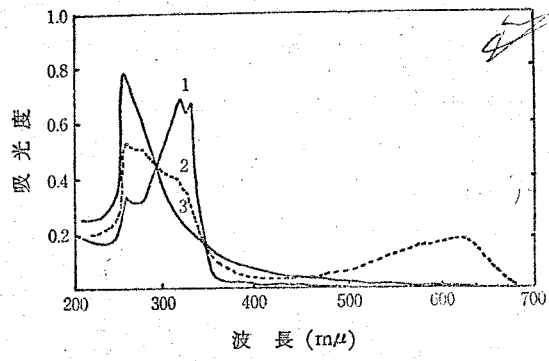


図2-1 4-メトキシ- α -ナフトール四塩化炭素溶液の電子スペクトル
1: 313 m μ 照射前, 2: 313 m μ 照射中間段階, 3: 313 m μ 照射後

照射により次第に減少することが認められた。また
光照射するに従って青色の光が消えることや
中間生成物として青色の物質が生成されることが
観測された。

メタールを溶媒として 4MN の種々の濃度 ($1.6 \sim 2 \times 10^{-5} M$), 光照射時間の変化 (2 ~

15 min), 入射光強度の変化 ($2 \sim 5 \times 10^7$ Einstein/min) について求めた量子収率の結果

を表 2-1 ~ 3 に示す。表よりメタール溶媒ではこれらの測定範囲においては 4MN の

光分解の量子収率は 0.02 ± 0.005 であり、濃度, 光照射時間, 光強度依存性は小さい。

表2-1 4MN 濃度と量子収率

[4MN] _{ini} ^{a)} ($\times 10^{-5}$ mol/l)	吸収した光子数 (Einstein/min)	変化した 4MN モル数 ($\times 10^{-10}$ /min)	量子収率 (η)
15.9	2.24×10^{-7}	3.85	0.017
11.2	$2.02 \times "$	4.50	0.022
9.58	$1.79 \times "$	4.80	0.025
8.39	$1.64 \times "$	4.68	0.027
6.84	$1.36 \times "$	3.42	0.024
2.53	$0.71 \times "$	1.80	0.025

a) 4MN 初濃度

表2-2 光照射時間と量子収率

[4MN] _{ini} (mol/l)	光照射時間 (min)	4MNにより吸収された光子数 (Einstein/min)	変化した 4MN モル数 (min)	η
9.03×10^{-5}	2	2.68×10^{-7}	5.13×10^{-9}	0.019
$9.52 \times "$	5	$2.04 \times "$	$4.74 \times "$	0.023
$8.71 \times "$	7	$1.93 \times "$	$4.02 \times "$	0.020
$8.82 \times "$	10	$2.04 \times "$	$3.24 \times "$	0.016
$8.98 \times "$	12	$2.44 \times "$	$3.36 \times "$	0.014
$8.88 \times "$	15	$2.44 \times "$	$3.42 \times "$	0.014
$1.06 \times 10^{-4b)}$	10	1.43×10^{-7}	$3.48 \times "$	0.024
$1.06 \times "$	10	$1.44 \times "$	$3.06 \times "$	0.022

b) 反応温度 40°C のとき

表23 光強度と量子収率

入射光強度 (Einstein/ min)	[4MN] _{ini} (mol/l)	4MNにより吸収 された光子数 (Einstein/ min)	変化した 4 MNモル数 ($\times 10^{-9}$ / min)	η
3.92×10^{-7}	12.1×10^{-5}	3.29×10^{-7}	9.72	0.029
	11.9 "	3.60 "	8.28	0.023
	12.1 "	2.94 "	7.74	0.026
	12.2 "	3.18 "	8.70	0.027
4.83×10^{-7}	10.2 "	3.77 "	6.54	0.017
	11.2 "	3.43 "	7.44	0.022
	11.2 "	4.00 "	7.44	0.019
	11.2 "	3.81 "	7.56	0.020
3.22×10^{-7}	9.52 "	2.04 "	4.74	0.023
	8.82 "	2.04 "	3.24	0.016
2.52×10^{-7}	9.58 "	1.79 "	4.80	0.025
	8.39 "	1.64 "	4.68	0.027
	11.2 "	2.02 "	4.50	0.022

温度の効果は 15~40°C 範囲で認められなかった。

なお この実験条件下では 4MNの光量が 光量計

に及ぼす影響は無視しはかった。

2-3-2 溶媒効果

300 nm より長波長部に吸収をもたない 溶媒中で 量子収率がどの様な影響をうけるか

調べるため 極性溶媒, 無極性溶媒, ハロゲンとし塩素を含む溶媒を選び, これの

表24 溶媒効果

溶 媒	[4MN] _{ini} (mol/l)	4MNにより吸収 された光子数 (Einstein/ min)	変化した 4 MNモル数 (mol/min)	η
イソプロピルア ルコール	8.48×10^{-5}	2.46×10^{-7}	5.28×10^{-9}	0.021
	8.94 "	2.32 "	4.02 "	0.017
メタノール	8.83 "	2.44 "	3.24 "	0.013
	9.46 "	2.44 "	4.26 "	0.018
エタノール	9.35 "	2.78 "	4.98 "	0.018
	7.54 "	1.65 "	3.00 "	0.018
DMF ^{d)}	7.93 "	1.95 "	4.20 "	0.021
	8.11 "	1.46 "	5.40 "	0.037
	5.74 "	2.08 "	7.08 "	0.034
	8.20 "	2.08 "	7.08 "	0.034
ベンゼン	8.38 "	1.64 "	7.98 "	0.048
	8.24 "	2.80 "	10.3 "	0.037
シクロヘキサン	8.53 "	2.58 "	8.76 "	0.034
	9.47 "	2.62 "	9.00 "	0.034
n-ヘキサン	7.37 "	2.12 "	8.82 "	0.042
	7.26 "	2.10 "	8.76 "	0.038
四塩化炭素	6.76 "	1.10 "	4.32 "	0.039
	5.06 "	1.70 "	7.50 "	0.044
クロロホルム	9.87 "	1.98 "	2.24 "	0.11
	10.8 "	2.20 "	2.64 "	0.12
c) 量子収率の平均値	9.09 "	1.75 "	2.04 "	0.12
	9.09 "	1.92 "	3.06 "	0.16

溶媒中で 4MN の吸収極大の位置が 320

nm かりシフトしないことを確かめてから測定した

結果を表 2-4 に示す。表 2-4 より極性溶

媒である アルコール群は メタノール, エタノール,

イソプロピルアルコールともに 0.02 ± 0.005 の

量子収率を与えるが, 同じ極性溶媒であるにも

かかわらず ジメチルホルムアミドでは ベンゼン, シクロヘキサン, n-ヘキサン等の無極性溶媒群

と同じ値 0.04 ± 0.005 を示し, 塩素を含む溶媒, クロロホルム, 四塩化炭素が

量子収率を高めていることから 極性, 無極性溶媒だけで 量子収率の差異を説明でき

ないが, とにかく 溶媒に依存することがわかる。四塩化炭素, クロロホルム 溶媒中で

量子収率が大きくなることより, これらの塩素の様な重原子 により, 4MN の intersystem

crossing の割合が増加した結果と考えられるため, 第三物質として 臭素を含む化合物を添

加した場合の効果を次に調べた。

2-3-3 重原子効果

重原子を含む化合物として臭素化合物を選び、これらについて 313 nm 光照射により吸収スペクトルの変化が少ないことを確かめてから、これを 4MN 溶液へ添加し 313 nm

照射光で 4MN の光反応量子収率を求めた結果を表 2-5, に示す。

α-ブロムナフタリン, ナフタリンをメタノール溶液に添加した結果を比較すると表 2-5より

α-ブロムナフタリンが添加されることにより量子収率が増加し, ナフタリンを添加しても量子収率

に対する影響は小さいことがわかる。二臭化エチレン, 二臭化メチレンも同様の効果を示し

特に 4MN の四塩化炭素溶液に二臭化メチレンが $8.5 \times 10^{-2} M$ 加えられたとき 0.41

というかなり高い量子収率を示す。2-3-2で四塩化炭素, クロホルム溶液中では 0.2/

という量子収率を示したことと以上の結果を考えると, ハロゲンのおな重い原子により

intersystem crossing 割合が増加する結果, いいかえれば 4MN の光反応は三重

項状態を経て反応することが推定される。

表25 重原子効果

溶媒	添加剤	添加濃度 (mol/l)	[4 MN] _{int} (mol/l)	4MNにより吸収された光子数 (Einstein/min)	変化した4MNのモル数 (mol/min)	η	$\bar{\eta}$	
メタノール	ナフタリン	1.3 × 10 ⁻³	5.74 × 10 ⁻⁶	2.01 × 10 ⁻⁷	4.11 × 10 ⁻⁹	0.021	0.022	
			6.08 × "	2.06 × "	4.86 × "	0.024		
	1~2 × 10 ⁻²	6.16 × "	2.11 × "	4.37 × "	0.021	0.025		
		9.03 × "	1.48 × "	4.02 × "	0.027			
	α-ブロムナフタリン	1.1 × 10 ⁻³	9.87 × "	1.54 × "	3.54 × "	0.023		0.038
			9.87 × "	1.54 × "	3.78 × "	0.024		
メタノール	二臭化エチレン	3~7 × 10 ⁻²	5.87 × "	8.79 × "	3.36 × "	0.038	0.11	
			5.93 × "	9.30 × "	3.55 × "	0.038		
	1.00 × 10 ⁻⁴	1.03 × "	2.50 × "	2.41 × "	0.11	0.21		
		1.05 × "	2.64 × "	3.11 × "	0.12			
	二臭化メチレン	3.3 × 10 ⁻³	1.05 × "	1.70 × "	1.94 × "	0.11		0.085
			6.5 × 10 ⁻⁴	6.88 × 10 ⁻⁵	1.46 × "	3.66 × "		
n-ヘキサン	二臭化メチレン	9.1 × 10 ⁻²	7.42 × "	1.49 × "	1.06 × 10 ⁻⁸	0.071	0.11	
			9.73 × "	1.59 × "	3.66 × "	0.22		
	3.5 × 10 ⁻²	9.68 × "	1.35 × "	2.76 × "	0.20	0.085		
		9.79 × "	2.12 × "	4.18 × "	0.20			
	二臭化メチレン	9.3 × 10 ⁻²	6.43 × "	1.11 × "	1.09 × "	0.100	0.11	
			7.50 × "	1.80 × "	1.30 × "	0.072		
四塩化炭素	二臭化メチレン	8.5 × 10 ⁻²	1.07 × 10 ⁻⁴	1.07 × "	1.48 × "	0.14	0.41	
			1.23 × "	1.65 × "	1.58 × "	0.10		
1.27 × "	1.34 × "	1.43 × "	0.10	0.34				
	6.80 × 10 ⁻⁸	3.58 × "	1.93 × "		0.54			
4.06 × "	8.24 × "	3.49 × "	0.42	0.35				
	1.42 × "	1.42 × "	0.35					

2-3-4 共存酸素効果

溶液中の光化学反応では一般に共存酸素の影響が重視されているが、脱気した

4MNメタノール溶液について 313 nm 励起光照射したときのスペクトルを図2-2に示す。

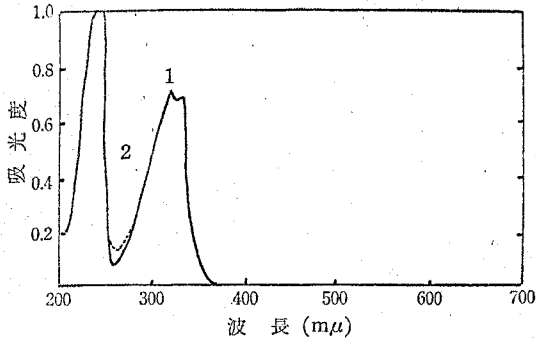


図22 脱酸素状態の 4-メトキシ- α -ナフトール-メタノール液
 1: 313 m μ 照射前, 2: 吸収された 313 m μ 光子数 5.06×10^{-6} Einstein

その結果, $7.85 \times 10^{-5} M$ の 4MN 溶液につ
 き 4MN が 313 nm 光を 5.06×10^{-6} Einstein
 吸収しても 320 nm の吸収極大の減少を測
 定できなかった。こうしたことから酸素の濃度が

小さくなると量子収率は著しく減少すると考えられる。なお 250 nm 付近に光照射による
 吸光度の増大がみられるがこれはメタノール溶液中にまだ酸素が少し残存していたため
 であろう。

2-3-5 ケイ光

4MN は種々の溶媒中でケイ光を発し、そのケイ光強度は四塩化炭素中では著しく
 小さい。ケイ光強度は 415 nm で最大を示し、励起光が 365 nm のとき最大であり、
 光反応が進行するに従ってケイ光は減少した。そのスペクトルを図2-3, -4に示した。

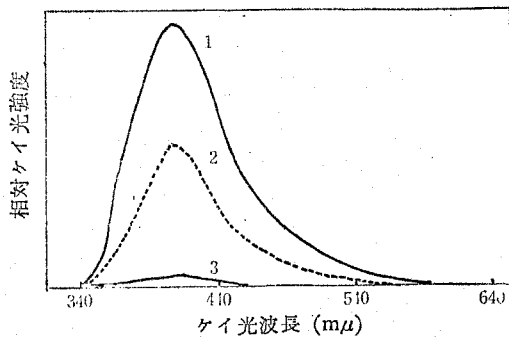


図23 4-メトキシ- α -ナフトール-メタノール溶液ケイ光
 相対強度
 1: 紫外線照射前, 2: 60 min 紫外線照射後, 3: 120 min 紫外線照射後
 励起光は 337 m μ を使用

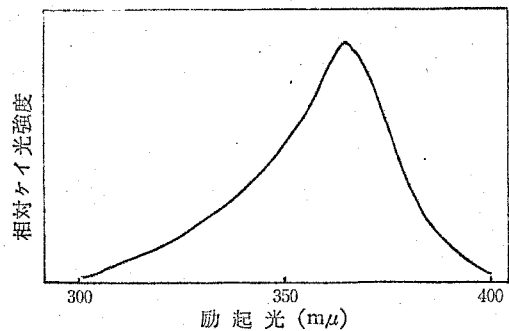


図24 4-メトキシ- α -ナフトール-メタノール溶液の 415 m μ
 ケイ光強度と励起光
 [4MN] = 1.50×10^{-4} mol/l

4MN 溶液に 2-3-3 で述べた良好な化学増感剤である臭化メチレンを添加したときの

ケイ光の影響を調べた結果 図2-5に示したおに、二臭化メチレンの濃度が増すと

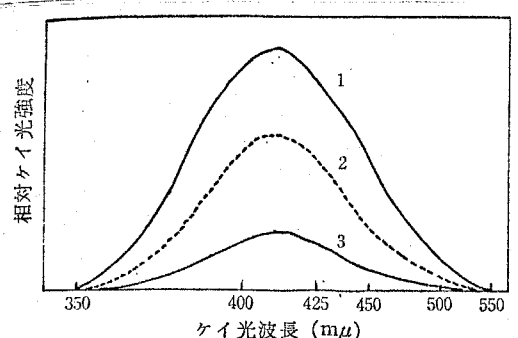


図25 1.04×10⁻⁴ mol/l 4-メトキシ-α-ナフトール-メタノール溶液に二臭化メチレンを添加したときのケイ光強度 (励起光 365 mμ)
 1: 二臭化メチレン無添加, 2: 二臭化メチレン濃度 2.2×10⁻² mol/l, 3: 二臭化メチレン濃度 9.4×10⁻² mol/l

4MNのケイ光は減少し、ついに完全に消失した

これは 二臭化メチレンによりケイ光が消光されることを示し、二臭化メチレンの外部重原子効果をさらに裏づけるものである。

2-3-6 313 nm 照射による光化学過程に関する考察

313 nm 照射により 4MNは 630 nm に吸収をもつ中間体に変化することを図2-

に示した。4MNは 塩化第二鉄により青変するが 光反応後の 溶液では 青変が認められ

ない。4MNは ジフェニルピクリルヒドラジル (DPPH) と反応して DPPHが 退色される

こと、暗所中で 4MN-メタノール溶液を 1ヶ月位 放置すると 630 nm の吸収が現われ、

さらに放置することにより退色することなどから、水酸基の水素原子は かなり活性であると考

えられる。Goldschmidtらによれば 4MNは 塩化第二鉄 その他の酸化剤で 青色の 4,4'-

ジメトキシ-2,2'-ジナフトール-1,1'-ジキノンになり さらに硝酸酸化で 2,2'-ビス-α-ナフトキ

ニルになると報告しているが 光酸化においても これらの物質が生成される可能性があるので

これらを合成して そのスペクトルを比較した結果を 図2-6, 7に示す。

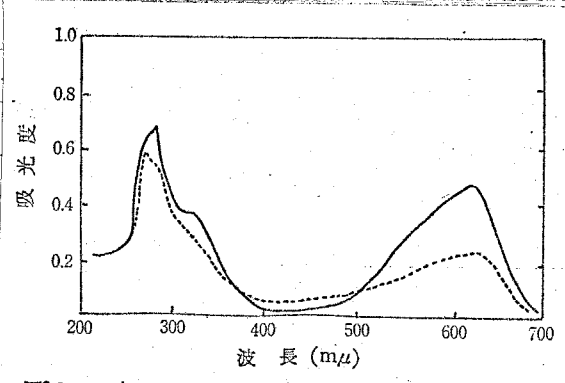


図26 4,4'-ジメトキシ-2,2'-ジナフトール-1,1'-ジキノン-四塩化炭素溶液
 実線: 313 mμ 照射前, 破線: 313 mμ 照射後

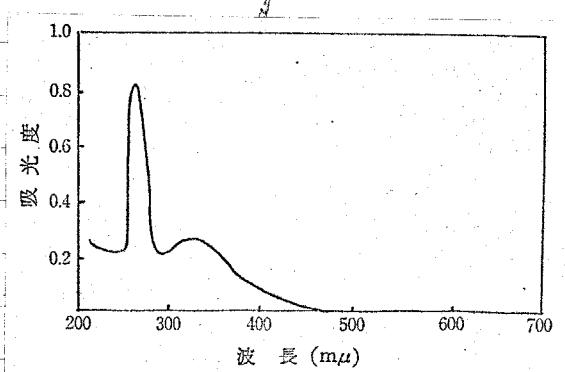


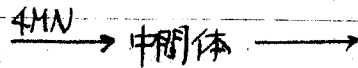
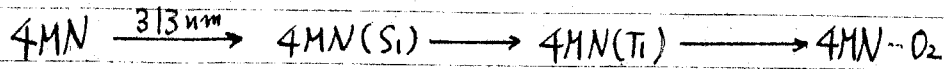
図27 2,2'-ビス-α-ナフトキニール-四塩化炭素溶液

4,4'-ジメトキシ-2,2'-ジナフチル-1,1'-ジキノン四塩化炭素溶液に 313 nm 照射すると 630nm の吸収は次第に減少するが 4MN をごく少量添加すると急速に減少した。

4,4'-ジメトキシ-2,2'-ジナフチル-1,1'-ジキノンのスペクトルと 4MN の光反応中間段階のそれと比較して 260 nm, 630 nm 付近の吸収が対応することより、光酸化により 4,4'-ジメトキシ-2,2'-ジナフチル-1,1'-ジキノンが中間体として生成すると推定される。最終生成物として予想した 2,2'-ビス- α -ナフトキニルは図 2-7 よりわかるように 330 nm の吸収の有無の相違などにより 4MN のスペクトルと対応がみられないので最終生成物とは考え難い。別の可能性としては 4-メトキシ-1,2-ナフトキノンが予想され、これはアルコール中では異性体である 2-メトキシ-1,4-ナフトキノンに酸化還元電位の相違により変化すると考えられる。⁸⁾ 最終生成物の決定に関してはこれからの研究にまたねばならない。

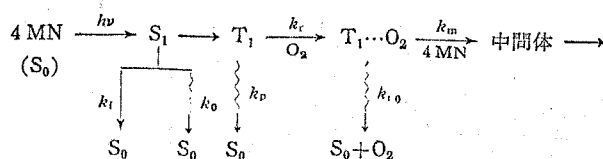
四塩化炭素、クロホルム溶媒中で量子収率が大きくなることや、ナフタリン、 α -ブロムナフタリンを添加した場合と比較して後者の方が大きくなること、二臭化メレン、二臭化エチレン添加においても量子収率が増加することから、重原子であるハロゲンにおいて intersystem crossing の割合が増加したものと考えられる。4MN のケイ光が四塩化炭素溶媒では著しく減少し、またメタール溶媒で二臭化メレンを添加していくにつれケイ光が減少し、量子収率が増加していくこと、さらに後で述べるように 4MN 光酸化は色素増感可能であるということから、4MN の光酸化は三重項状態から起ることが推定される。2-3-4 で 4MN 光酸化は溶存酸素に大きく影響されることを示しているが Porter によると酸素は三重項と反応し易いことを報告している⁹⁾ ことから、4MN の三重項状態(最低励起状態)下と酸素が

反応して 4MN(T₁) ... O₂ のおな一種の中間会合体のおなものを作り、これが 4MNと反応して
 中間体を経て光酸化していく可能性がある。



2-3-6 で述べたおに 中間体 4,4'-ジメトキシ-2,2'-ジナフチル-1,1'-ジキノン は少量の4MNに
 よって退色速度が加速される。すなわち 4MNにおいて増感されるという事実は 4MN光酸化反
 応では 中間体が生成しても 4MNの共存のため 安定に存在することなく、光酸化をうけることを
 示すのであろう。

10) Simonsらは溶液中でアントラセン光酸化は第三物質として密度の大きいものを加えると
 光酸化量子収率が 増加することを 光増感効果の立場から説明している。すなわちアントラセン
 三重項 ... 酸素中間二遊離基が密度の増加と共に解離し難く 増加したと考える方が
 妥当であるとしている。Schenckら¹¹⁾はアントラセン光酸化ではアントラセン自身が増感剤の
 役目をしていると考えたが、中間体 4,4'-ジメトキシ-2,2'-ジナフチル-1,1'-ジキノンが4MN共存
 によりその光退色反応が促進されることから 4MN光酸化についても同様のことが考えられるかも
 しれない。以上のことから 4MN光酸化につき 次のようなスキームを推定してみた。



k_0 : $S_1 \rightarrow S_0$ 無輻射過程速度定数, k_r : T_1 と酸素との反応の速度定数, k_1 : ケイ光輻射の速度定数, k_{r0} : $T_1 \cdots O_2$ の無輻射失活の速度定数, k_{ST} : intersystem crossing 速度定数, k_m : 中間体になる速度定数, k_p : T_1 失活の速度定数

このスキームについて定常状態法を用いて 4MN 光酸化の量子収率 η を求めると

$$\eta = \frac{k_m[4MN]}{k_{ro} + k_m[4MN]} \cdot \frac{k_r[O_2]}{k_p + k_r[O_2]} \cdot \frac{k_{ST}}{k_o + k_f + k_{ST}}$$

$$= \frac{k_m[4MN]}{k_{ro} + k_m[4MN]} \cdot a \cdot b$$

$$a: \frac{k_{ST}}{k_o + k_f + k_{ST}} \quad b: \frac{k_r[O_2]}{k_p + k_r[O_2]}$$

2-3-1の 実験結果では 4MN 濃度の $2 \sim 16 \times 10^{-5} M$ 範囲では η に対する寄与は小さいことから $k_{ro} \ll k_m$ であると考えられ、 η に対する寄与が大きいのは 酸素濃度、あるいは intersystem crossing の割合であるとみることは 実験事実より妥当と思われる。しかしながら 4MN 濃度が かわめて大きい場合、例えばケイ光の濃度消光が起る濃度 (約 $10^{-2} M$) のときは η に対する寄与は無視できない。さらに上のスキームで考えた T_1-O_2 が果たしてどんな性質のものなのか、すなわち 中間二遊離基か、あるいは 1種の encounter complex のお存ものであるかといった問題は その他の実験等 (例えば第 6 章) により後で検討する。

2-3-7 色素増感反応と量子収率

4MN は 313 nm 照射をうけることにより光化学反応を遂げるがこれが可視光照射におても反応すれば光学増感性を高めたことになる。色素のメタール溶液に色素の可視域吸収極大付近の単色光を照射して共存する 4MN の増感反応が起るかどうか検討した結果、エリスロシン、ローズベンガル、フロキシシ、エオシン黄、ウラニンが増感作用を示し、ローダミン B、シアニン色素の 1,3,3,1',3',3'-ヘキサメチル-2,2'-インドカルボシアミンヨウガイドは示さなかった。図 2-8 に エリスロシン 溶液の電子スペクトルを示した。

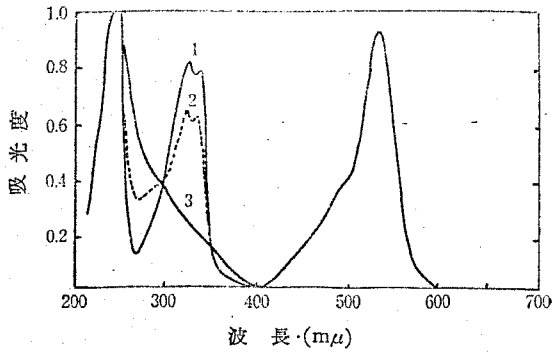


図28 4-メトキシ-α-ナフトール～エリスロシン-メタノール溶液
1: 546 mμ 照射前, 2: 546 mμ 照射中間段階, 3: 546 mμ 照射後

増感作用を示した色素につき、色素のメタノール

溶液に 4MN を添加して 4MN の光反応の

量子収率を測定した結果のうち ローズベンガル、

ウラニンにつき表 2-6, -7 で示す。励起光と

しては エリスロシン, ローズベンガル, エオシン黄,

プロキシンについては 546 nm を, ウラニンについては 436 nm を用い、これらの励起光に

より色素はケイ光を発するが、これがライネック塩光量計に及ぼす影響は光照射時間が

60分より小さい場合は無視してよかつた。

表26 色素増感剤としてローズベンガルを用いたとき 4MN の光反応量子収率

[ローズベンガル] ^{e)} (mol/l)	[4MN] _{ini} (mol/l)	1/[4MN] _{ini} (l/mol)	ローズベンガル により吸収され た光子数 (Einstein/ min)	変化した 4MN のモル 数 (mol/min)	η	$\bar{\eta}$	1/ $\bar{\eta}$
7.50 × 10 ⁻⁶	9.26 × 10 ⁻⁵	1.08 × 10 ⁴	{ 6.55 × 10 ⁻⁸ 7.23 × " 9.31 × "	{ 2.80 × 10 ⁻⁹ 2.94 × " 3.06 × "	{ 0.043 0.041 0.033	0.039	26
7.54 × "	5.00 × "	2.00 × "	{ 7.88 × " 9.12 × "	{ 1.48 × " 1.15 × "	{ 0.019 0.013		
7.46 × "	13.4 × "	0.745 × "	{ 7.19 × " 7.97 × " 7.83 × "	{ 4.35 × " 4.11 × " 4.67 × "	{ 0.060 0.052 0.060		
7.70 × "	6.67 × "	1.50 × "	{ 9.78 × " 6.99 × "	{ 1.67 × " 1.76 × "	{ 0.017 0.025	0.021	48
8.05 × "	6.02 × "	1.66 × "	{ 10.7 × " 10.5 × "	{ 1.85 × " 1.92 × "	{ 0.017 0.018		

e) ローズベンガル濃度 (メタノール溶液)

表27 色素増感剤としてウラニンをういたとき 4MN の量子収率

[ウラニン] ^{f)} (mol/l)	[4MN] _{ini} (mol/l)	1/[4MN] _{ini} (l/mol)	ウラニンによ り吸収され た光子数 (Einstein/ min)	変化した 4MN のモル 数 (mol/min)	η	$\bar{\eta}$	1/ $\bar{\eta}$
4.00 × 10 ⁻⁵	1.01 × 10 ⁻⁴	9.94 × 10 ³	5.85 × 10 ⁻⁸	7.14 × 10 ⁻¹⁰	0.012	—	83
3.42 × "	8.00 × 10 ⁻⁵	1.25 × 10 ⁴	{ 5.69 × " 6.50 × "	{ 4.43 × " 4.43 × "	{ 0.008 0.007	0.008	125
4.71 × "	1.22 × 10 ⁻⁴	8.17 × 10 ³	{ 5.78 × " 7.40 × "	{ 9.65 × " 11.6 × "	{ 0.017 0.016		
5.43 × "	6.45 × 10 ⁻⁵	1.55 × 10 ⁴	{ 6.15 × " 6.23 × "	{ 3.84 × " 4.08 × "	{ 0.006 0.007	0.007	143
5.23 × "	1.10 × 10 ⁻⁴	9.09 × 10 ³	{ 5.93 × " 4.93 × "	{ 6.83 × " 7.32 × "	{ 0.012 0.015		

f) ウラニン濃度 (メタノール溶液)

2-3-8 色素のケイ光

増感作用を示した色素は色素濃度 $10^5 \sim 10^6 M$ で、いづれもケイ光が観測はれとくにウラニンについて強いケイ光がみられた。ケイ光が 4MN の添加によりどのよ

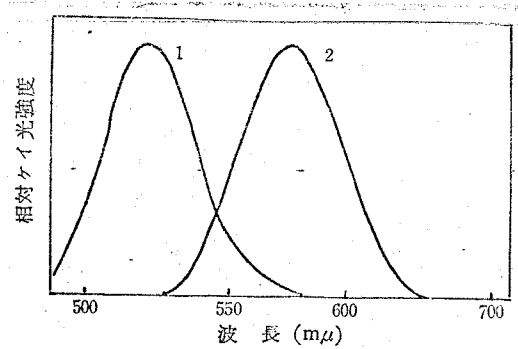


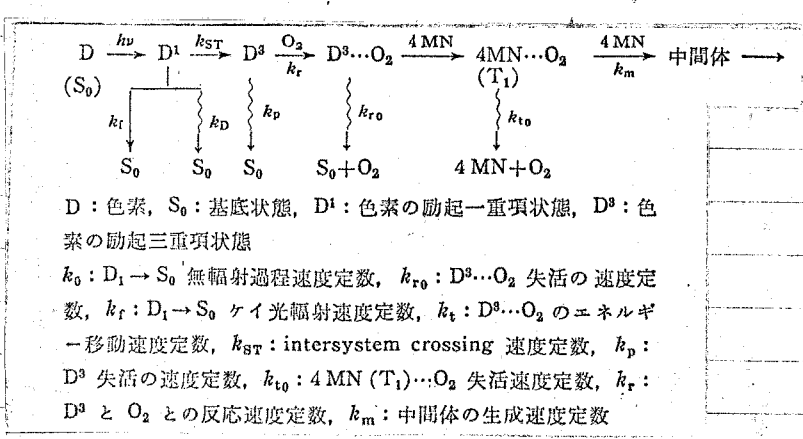
図2-9 色素のケイ光に対する 4-メトキシ- α -ナフトールの影響
 1: ウラニン-メタノール溶液 ($5.43 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$), 励起光 500 m μ
 [4MN] = $6.45 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ を添加してもケイ光強度の変化はなかった。
 2: $7.1 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ ローゼンガル-メタノール溶液, 励起光 580 m μ
 4MN を $7.3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 以上添加してもケイ光強度の変化はなかった。

うな効果さうけるか検討した結果をローズベガル, ウラニン溶液につて 図2-9 に示した図2-9 おり 4MN を添加しても色素のケイ光は消光されないことがわかるが, これは増感反応が色素の励起三重項から起こるのではなく, 三重項

状態から起こることを示唆するものであろう。

2-3-9 色素増感反応についての考察

色素のケイ光が 4MN により消光されないことより, 増感反応は色素の励起三重項 (D^3) を経て起こると思われるが 313 nm 照射による 4MN の光化学過程と考え合わせて次のような増感スキームが考えられる。



色素の三重項状態 D^3 が 4MN へエネルギー移動を行ないその結果生成した 4MN 三重項と酸素が反応することも考えられるが, 酸素は一般に三重項と反応し易い実験事実¹⁾ から最初に生成する色素三重項と反応するより一般化して考えた。以上の

スキームにつき定常状態法を用いて量子収率 η を求めると

$$\eta = \frac{k_m [4MN]}{k_{t0} + k_m [4MN]} \cdot \frac{k_t [4MN]}{k_{r0} + k_t [4MN]} \cdot \frac{k_r [O_2]}{k_p + k_r [O_2]} \cdot \frac{k_{ST}}{k_0 + k_f + k_{ST}}$$

変形して

$$\frac{1}{\eta} = \left(1 + \frac{k_{r0}}{k_t [4MN]} \right) \cdot \frac{1}{\alpha \beta \gamma} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{k_{ST}}{k_0 + k_f + k_{ST}} \quad \dots \quad D^3 \text{ 生成の量子収率} \quad (2)$$

$$\beta = \frac{k_r [O_2]}{k_p + k_r [O_2]} \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{k_m [4MN]}{k_{t0} + k_m [4MN]} \quad (4)$$

$\alpha\beta\gamma$ は $D^3 \rightarrow O_2$ 生成の量子収率を与える。313 nm 照射による反応スキームで 4MN

(Ti) $\rightarrow O_2$ が中間体になる反応速度定数は失活の速度定数に比して大きいと考えられたが

増感スキームについても同様の考慮をすれば一定とみなされる。

η のとき (1) は

$$\frac{1}{\eta} = A + B \frac{1}{[4MN]} \quad (5)$$

$$A = (\alpha \beta \gamma)^{-1} \quad (6)$$

$$B = (\alpha \beta \gamma)^{-1} \frac{k_{r0}}{k_t} \quad (7)$$

とえる。 $1/\eta$, $1/[4MN]$ を座標軸にとり、増感色素についてえた値をプロットすると

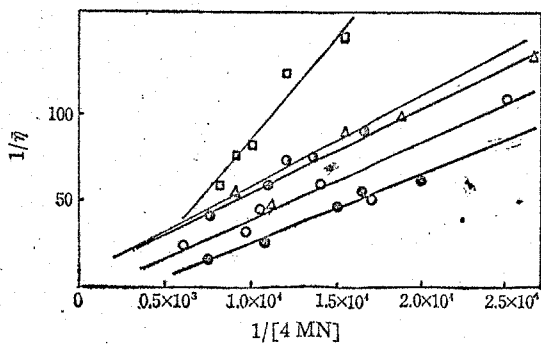


図2-10 量子収率の逆数と 4-メトキシ- α -ナフトール濃度の逆数との関係

●:ローズベンガル, ○:エリスロシン, □:プロキシリ, △:エオシン黄

図2-10がえられ、4MN濃度が $2 \times 10^{-4} \sim$

$5 \times 10^{-3} M$ 範囲では いづれの色素についても

1次直線とみなされた。これらの直線につき

最小二乗法を用いて勾配及び 4MN濃度

が $1.0 \times 10^{-4} M$ のときの量子収率を 図2-10

よりまとめると表2-8をえた。以上の結果から 4MN濃度一定のとき ローズベンガル >

表2-8 色素種と量子収率

色素種	(B勾配)	1/τ ⁰	τ ⁰	ハロゲン原子の
エリスロシン	1/221	40	0.025	4×I
ローズベンガル	1/247	27	0.036	4×I, 4×Cl
フロキシン	1/175	57	0.017	4×Br, 4×Cl
エオシン黄	1/225	55	0.018	4×Br
ウラニン	1/90	87	0.011	なし

エリスロシン > エオシン黄 ≈ フロキシン > ウラニン

の順に量子収率が小さくなる事がわかる。

g) [4MN] = 1.0 × 10⁻⁴ mol/l のときの値, τ の大小関係は測定を行なった 4MN 濃度範囲では変わらない。
 f) 色素分子に置換されているハロゲン置換基の数。

これらの色素の構造式の相異は ウラニン骨格

にハロゲンとし ヨウ素, 臭素, 塩素置換基の有無であることと, 励起状態の色素が 増感作用を行なうには他分子との衝突を充分受ける程度に永い寿命をもたし,

すなわち Lewis ら¹²⁾ の立証した三重項でなければならぬという事実を合わせると,

色素間の量子収率に対する相異は ローズベンガル > エリスロシン > エオシン黄 ≈ フロキ

シン > ウラニンの順に色素の三重項生成の量子収率, すなわち α 値が小さくなるため

に生じたと考えられる。表2-8の勾配の順序はほぼ上の順に対応して ローズベンガ

ルクエリスロシン ≈ エオシン黄 < フロキシン < ウラニンの順に大きくなるが勾配Bの

内容として(7)が与えられることから D³生成の量子収率αがBに及ぼす影響はこの

実験事実を裏づけているように見える。さらに Forster ら¹³⁾ はこれらの色素の蛍光収

率が エリスロシン < フロキシン < エオシン黄 < ウラニンの順に大きくなるのは, 励起

一重項から基底状態への無輻射失活速度定数の相違に基づく報告しているが, 量

子収率におおぼろしくこれらの色素間の相違の1つとして α 値, すなわち D³生成の量子

収率の差異に基づくと考えられ 313 nm 照射のマッ認められた外部重原子効果に対

してこれは内部重原子効果による差異であろう。

文献

- 1) U.S.P., 3094614, 3094620
- 2) D.R.P., 173730
- 3) C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. (London), 220A, 104 (1953)
- 4) E. E. Wagner, A. W. Adamson, J. Am. Chem. Soc., 88, 394 (1966)
- 5) 日本化学会編, "実験化学講座 (第1巻) 基礎技術 I (上)", 丸善 (1957)
p.16, p192.
- 6) 日本化学会編, "実験化学講座 (第6巻) 反応速度", 丸善 (1956) p289
- 7) S. Goldschmidt, H. Wessbecher, Ber., 61, 372 (1928)
- 8) Fieser, "Advanced Organic Chemistry", Pub. Reinhold Manzen
(1962) p850
- 9) G. Porter, M. W. Windsor, J. Chem. Phys., 21, 2088 (1953)
- 10) J. P. Simons, Quart. Rev., XIII, 3 (1959)
- 11) G. O. Schenck, Z. Elektrochem., 57, 675 (1953)
- 12) G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel, J. Am. Chem. Soc., 63,
3005 (1941)
- 13) L. S. Forster, D. Dudley, J. Phys. Chem., 66, 838 (1962)

第3章 N,N-ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムの光分解過程 (I)

3-1 緒言

光分解性で金属イオンを還元する性質をもつ有機化合物を感光性物質とし、これに高級脂肪酸の金属塩と熱可塑性結着剤とを分離分散した状態で露光後加熱発色する画像記録方式では、初めに画像露光をして感光性物質を分解した後、加熱すれば定着された画像をえる。この組合せは光定着性の単純記録体となり、またジチオ化合物では困難であった色素増感(分光増感)も可能でありすぐれた複写材料である。この種の感光性物質として4-メトキシ-*o*-ナフトールを選びその光化学初期過程について第2章で検討したが、新しい感光材料として種々の金属とチレート化合物を作るジチオカルバミン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩がすぐれた記録体となる可能性を見出したのでその基礎的研究としてここではジチオカルバミン酸としてN,N-ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム(SMTC)を選びその光反応初期過程を調べた。本章では光反応に寄与する因子の抽出、増感の可能性、量子収率の測定について述べる。

3-2 実験

励起光源としてはウシオ USH-500D 超高压水銀灯を使用しフィルターとして硫酸ニッケル 27.6g + 硫酸コバルト 8.4g / 100ml 水、5cmの光路をもつ溶液フィルター、東芝 UV-D1A、KL-54 + VO-52 の組合せでそれぞれ 290~330 nm, 365 nm, 546 nm の光をとり出し、照射時はセル室に冷却用循環水を通した。紫外線励起光のときはトリチザラト鉄カルシウムを化学光量計として用い、SMTCの光反応量子収率、添加

劑効果, 共存酸素効果, ジヒョクトン¹ による増感効果を測定し, ついて 546 nm 励起光に
 ついては ライネック塩 を化学光量計として用い 色素増感² 反応の量子収率を 第2章に準じ
 て 島津分光光度計 MPS-5D を用いて測定した。S.M.T.C は ^{1 mol の} 2.5 mol の 結晶水を含ん
 だが, 市販の特級試薬を エタノール, エチレチル から 5 回 再沈を繰り返して乾燥させ
 たものを使用し, これは元素分析から 高純度の S.M.T.C であることを確認した。C : H : N
 = 3.0 : 10.9 : 1.0

ジヒョクトンは 市販特級試薬を エタノールより 4 回再結晶したものを使用した。融点 172
 ~173°C.

メタノール, エタノール, イソプロパノール, エチレングリコール, n-ブタノール, ジメチルホルムアミド,
 アセトニトリル, 水酸化ナトリウム, 塩化カリウム, ホウ砂, ホウ酸, 酢酸銅は 市販のスペクト
 ル用特級試薬, あるいは 特級試薬をそのまま用いた。

S.M.T.C 光化学変化量は 290~330 nm 励起光 のために 直接光反応のため, 水溶媒
 アルコール溶媒で 280, 288 nm の吸収の減少とそれぞれ測定すること求めた。

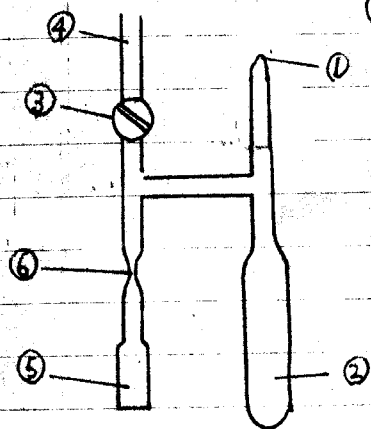
増感剤を含む溶液については 増感剤の吸収が S.M.T.C のそれと重なったため S.M.T.C の吸収ピークの
 減少から 光化学変化量を求めるのは 極めて困難である。そこで 2.0 x 10⁻³ M 水酸化ナトリウム
 エタノールを溶媒とした 増感剤を含む S.M.T.C 溶液 4 ml と 5.01 x 10⁻⁴ M 酢酸銅エタノール
 溶液 4 ml を 10 ml メスフラスコにとり エタノールで 標線まで希釈し, これを 430 nm で比色
 定量して S.M.T.C の濃度を求めることにし 光化学変化量を求めた。

546 nm における光強度測定においては 誤差を少なくするため 第2章の方法を少し変更

して光量計セルの 4ml 採取した。

分子吸光係数 (ϵ) は SMTC の 280 nm (水溶液), 288 nm (アルコール溶液) に
 ついて それぞれ $1.13 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $1.35 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 紫外線の 365 nm
 については エタノール 溶液中で $3.51 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり 色素の ϵ については 第2章の値
 をそのまま使用した。

溶存酸素の除去は 下図に示した装置で行った。



⑤ 以外はすべて硬質ガラス製である。

- 1) ① および石英セル(⑤)の容量に相当する 4ml の試料溶液を入れ ② にためる。そして ① を封じる
 - 2) コック ③ を開け ④ より ② を液体窒素で冷却してから真空 (10^{-4} mmHg) に排気
 - 3) コック ③ を閉じ ② を徐々に暖めて試料を融解する
 - 4) 2) 3) をほとんど空気が無状態にして繰り返す
 - 5) ③ を閉じて装置全体を傾けて ② の中の試料を ⑤ へ移す
 - 6) ⑥ を焼き切り 試料溶液 ⑤ を測定する。
- ⑤ に移された試料は 空気をほとんど含まない。

3-3 結果と考察

3-3-1 電子スペクトルと紫外線照射による変化

種々の溶液における SMTC (10^{-5} M) の紫外吸収スペクトルを 図 3-1 に示した。

いずれの溶液についても 250, 280 nm 付近に 2 つの吸収ピークが認められ Janssen

によれば これらの吸収は S 共役 (Ia), N 共役 (Ib) に基づくものと解釈される。(図 3-1)

のスケールではあらわれなかったが 350 nm 付近に $\pi-\pi^*$ 型の吸収がある。例えば エタノール溶

液中 $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$, 分子吸光係数 $\epsilon_{352} = 1.05 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

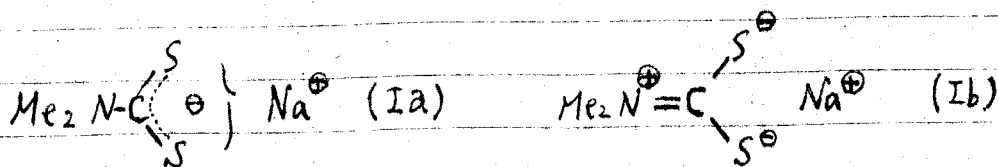


図3-1 おり N 共役に基づく吸収は誘電

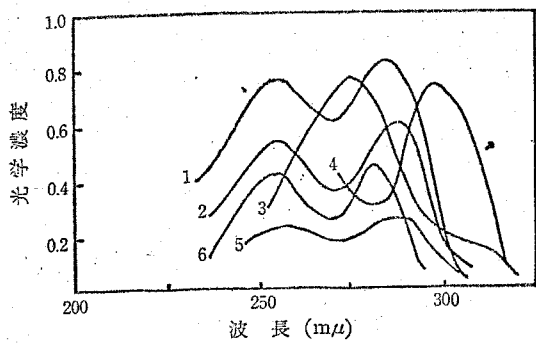


図3-1 種々の溶媒中における SMTC の紫外吸収スペクトル
 溶媒 1: 1×10^{-2} mol 水酸化ナトリウム-エチレングリコール, 2: メタノール, エタノール, イソプロピルアルコール, n-ブタノール, 3: ジオキサン, 4: ジメチルホルムアミド, 5: クロロホルム, 6: 水

率の大きい水溶媒でアルコール溶媒に比べて

ブルーシフトメタノールとほぼ同じ誘電率

をもつジメチルホルムアミド中ではレッドシフト

している。またn-ブタノール中ではメタノールの

約半分の誘電率をもつにもかかわらず、この吸

収は同じ波長域にあることから単に誘電率の差異だけでは説明できない。

SMTCは種々の溶媒中で時間と共に吸収ピークの減少が認められ、この暗反応を主

反応と考えたときその活性化エネルギーは中性水溶液中で約 20 kcal/mol であった。

しかしながら溶媒を pH 8 以上、あるいは 10^{-3} M 以上の水酸化ナトリウム-エタノール溶

媒などのアルカリ性雰囲気にしたとき、この種の暗反応は認められなかった。SMTCは

一般に酸と速やかに反応してジメチルアミンと二酸化炭素を生ずる³⁾ことから溶媒中に存

在している酸性成分(例えば炭酸ガスなど)が作用するためと考えられるが明確でない。

1.0×10^{-2} M 水酸化ナトリウム-エタノール溶液中で SMTC を 10^{-5} M 溶解し石英セルに

入れ、10cmの距離から UV 照射し、吸収スペクトルの変化を調べた結果を図3-2に

示す。光照射により $\pi-\pi^*$ 遷移に基づく2つの吸収の減少が認められることにより

何らかの光化学反応、例えば光分解などが起ったものと考えられるがこれについては後章

で述べる。

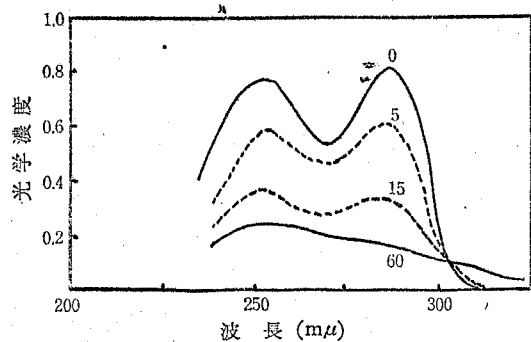


図32 紫外線照射による SMTC 紫外吸収スペクトル変化
 溶媒: 1.0×10^{-2} mol 水酸化ナトリウム-エタノール, 濃度: 7×10^{-6} mol/l
 図中の数字は照射時間 (min) を示す

3-3-2 量子収率の SMTC 濃度, 光強度依存性

1.0×10^{-2} M 水酸化ナトリウム-エタノール溶媒中で SMTC の濃度 ($1.6 \sim 7.8 \times 10^{-5}$ M),

入射光強度の変化 ($1.3 \sim 6 \times 10^{-7}$ E/min) に対して求めた量子収率の結果を表3-1, 2に示す。

表3-1 SMTC 濃度と量子収率

[SMTC] ₀ ^{a)} ($\times 10^{-6}$ mol/l)	吸収した光子数 (E/min)	変化した SMTC モル数 ($\times 10^{-8}$ /min)	量子収率 (%)
7.80	4.18×10^{-7}	1.75	0.042
"	$4.52 \times "$	1.91	0.042
4.52	$3.61 \times "$	1.75	0.048
"	$3.47 \times "$	1.76	0.050
3.15	$3.31 \times "$	1.40	0.042
1.65	$2.78 \times "$	1.00	0.036

a) SMTC 初期濃度.

表3-2 光強度と量子収率^{a)}

入射光強度 (Einstein/min)	SMTC により吸 収された光子数 (E/min)	変化した SMTC モル数 (mol/min)	量子収率 (%)
1.26×10^{-6}	2.91×10^{-7}	1.34×10^{-8}	0.046
	$3.41 \times "$	$1.28 \times "$	0.038
8.73×10^{-7}	$1.75 \times "$	9.25×10^{-9}	0.053
	$1.76 \times "$	$9.62 \times "$	0.055
7.22×10^{-7}	$1.54 \times "$	$8.35 \times "$	0.054
	$1.54 \times "$	$8.23 \times "$	0.054
5.95×10^{-7}	$1.89 \times "$	$6.82 \times "$	0.035
	$2.14 \times "$	$6.96 \times "$	0.032

a) SMTC: $5.74 \sim 6.18 \times 10^{-6}$ mol/l.

表より この測定範囲において SMTC 光化学反応量子収率は 0.04 ± 0.01 であり,

量子収率の濃度, 光強度依存性は小さいことがわかる。

3-3-3 添加剤効果

SMTC はナトリウム塩であるため 無極性溶媒に難溶であり, また暗反応を抑制する
 ためには アルカリ雰囲気が必要不可欠のため, SMTC の吸収域に吸収をもたない 水酸化ナトリ
 ウム共存下で その光化学反応を研究した。そのため 溶媒として水, エタノールを用いてまず量子
 収率に対する添加剤効果を検討した。その結果を表3-3, -4に示す。その結果, 量子収率
 は水溶液, エチレングリコール 溶液で 0.017 ± 0.006 , メタノールを除いた 1価エタノ
 ール 溶液で 0.035 ± 0.004 を示し, 水溶液のときの値の約 2倍であることがわかる。

表38 水溶液中の光分解量子収率

溶媒	[SMTC] _{ini} (mol/l)	SMTCにより 吸収された 光子数 (E/min)	変化した SMTC モル数 (mol/min)	η	$\bar{\eta}$	
pH=10	6.24×10^{-5}	$\left\{ \begin{array}{l} 3.54 \times 10^{-7} \\ 3.90 \times \text{〃} \\ 3.37 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5.86 \times 10^{-9} \\ 6.91 \times \text{〃} \\ 6.03 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.016 \\ 0.018 \\ 0.018 \end{array} \right.$	0.018	
pH=9	4.53×10^{-5}	$\left\{ \begin{array}{l} 4.61 \times \text{〃} \\ 4.08 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5.68 \times \text{〃} \\ 5.82 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.012 \\ 0.014 \end{array} \right.$	0.013	
pH=8	3.21×10^{-5}	$\left\{ \begin{array}{l} 3.87 \times \text{〃} \\ 3.08 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5.07 \times \text{〃} \\ 5.23 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.013 \\ 0.017 \end{array} \right.$	0.015	
pH=7	4.04×10^{-5}	$\left\{ \begin{array}{l} 2.65 \times \text{〃} \\ 1.99 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6.49 \times \text{〃} \\ 6.35 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.024 \\ 0.032 \end{array} \right.$	0.028	
pH=6	$\left\{ \begin{array}{l} 4.97 \times 10^{-5} \\ 4.21 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3.79 \times \text{〃} \\ 4.06 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5.62 \times \text{〃} \\ 5.31 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.015 \\ 0.013 \end{array} \right.$	0.014	
pH=5	$\left\{ \begin{array}{l} 4.10 \times 10^{-5} \\ 2.87 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3.19 \times 10^{-7} \\ 3.25 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2.58 \times \text{〃} \\ 7.97 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.008 \\ 0.025 \end{array} \right.$	0.017	
pH=4	水	$\left\{ \begin{array}{l} 6.70 \times \text{〃} \\ 4.21 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3.74 \times \text{〃} \\ 3.30 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6.49 \times \text{〃} \\ 5.07 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.017 \\ 0.015 \end{array} \right.$	—
0.1N 水酸化ナトリウム溶液	3.77 × 〃	$\left\{ \begin{array}{l} 3.56 \times \text{〃} \\ 3.28 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5.52 \times \text{〃} \\ 5.52 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.016 \\ 0.017 \end{array} \right.$	0.017	
1.0N 水酸化ナトリウム溶液	4.56 × 〃	3.41 × 〃	5.62 × 〃	0.017	—	
0.5N 酢酸ナトリウム溶液	6.10 × 〃	3.87 × 〃	7.02 × 〃	0.018	—	
pH=10 ^{b)}	$\left\{ \begin{array}{l} 5.34 \times \text{〃} \\ 4.95 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.47 \times \text{〃} \\ 1.34 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3.23 \times \text{〃} \\ 2.83 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.022 \\ 0.021 \end{array} \right.$	0.022	

a) 量子収率の平均値, b) 溶存酸素を除去した溶液.

表34 アルコール中の光分解量子収率

溶媒 (0.01N水酸化ナトリウム溶液)	[SMTC] _{ini} (mol/l)	SMTCにより 吸収された 光子数 (E/min)	変化した SMTC モル数 (mol/min)	η	$\bar{\eta}$
メタノール	6.69×10^{-5}	2.71×10^{-7}	$\left\{ \begin{array}{l} 1.62 \times 10^{-8} \\ 1.71 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.060 \\ 0.063 \end{array} \right.$	0.062
イソプロピルアルコール	$\left\{ \begin{array}{l} 5.45 \times \text{〃} \\ 5.89 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3.42 \times \text{〃} \\ \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.27 \times \text{〃} \\ 1.32 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.037 \\ 0.039 \end{array} \right.$	0.038
エタノール	6.02 × 〃	3.20 × 〃	1.28 × 〃	0.039	—
エタノール ^{a)}	4.26 × 〃	2.21 × 〃	6.80×10^{-9}	0.031	—
n-ブタノール	$\left\{ \begin{array}{l} 6.30 \times \text{〃} \\ 6.94 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2.35 \times \text{〃} \\ 2.73 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7.35 \times \text{〃} \\ 8.47 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.031 \\ 0.031 \end{array} \right.$	0.031
エチレングリコール	$\left\{ \begin{array}{l} 6.02 \times \text{〃} \\ 5.69 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2.93 \times \text{〃} \\ 3.31 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4.71 \times \text{〃} \\ 4.52 \times \text{〃} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.016 \\ 0.014 \end{array} \right.$	0.015

a) 溶存酸素を除去した溶液.

また pH, 水酸化ナトリウム濃度, 酢酸ナトリウム, 溶存酸素の影響は小さいことがわかる。

ここで SMTC の光化学反応に対するメタノールを除いた 1 価アルコールと水溶液の差,

さらにメタノール, 2 価アルコールである エチレングリコールの相異の理由は明らかでない。

酸素についてはそれが直接 SMTC 光化学反応に関与していないと考えてよいであろう。

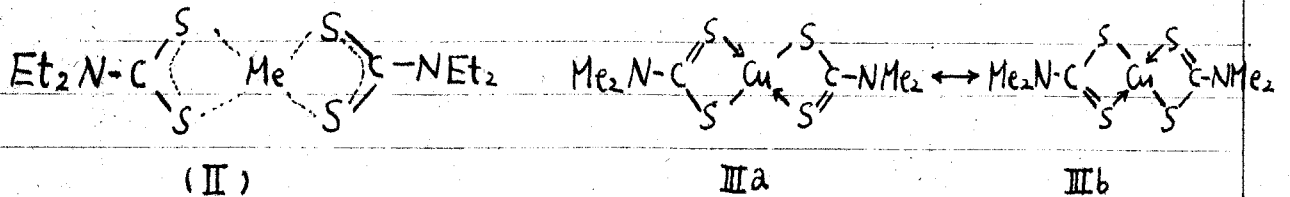
3-3-4 酢酸銅による SMTC の定量

N,N-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムは水溶液中で約 40 種の金属イオンと (II) の

錯体を形成することが知られ, 金属イオンの分析 (溶液抽出) に重要である。従って

SMTC の場合も同様に錯体形成することが考えられる。図 3-3 にエタノール溶液を用いて

酢酸銅 ($5.0 \times 10^{-4} M$) による SMTC の銅錯体の吸収スペクトルを示した。SMTC



の吸収である 254, 288 nm は消失して 270 nm に強い 1 本の吸収と 390, 460 nm

に極大吸収が現われる。この原因は明瞭ではないが錯体結合のための IIIa, IIIb の共役

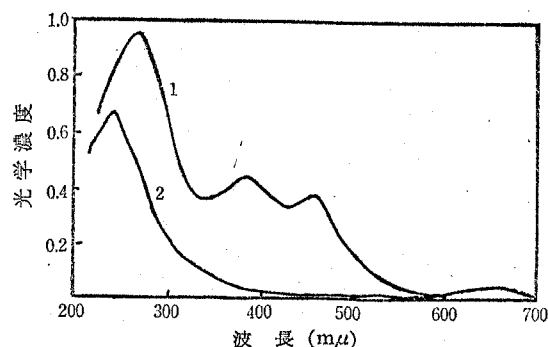


図3-3 酢酸銅による SMTC のキレーション

溶媒: エタノール
 1: 2.5×10^{-4} mol/l SMTC をキレート化したときの吸収スペクトル
 2: 酢酸銅の吸収スペクトル (5×10^{-4} mol/l)

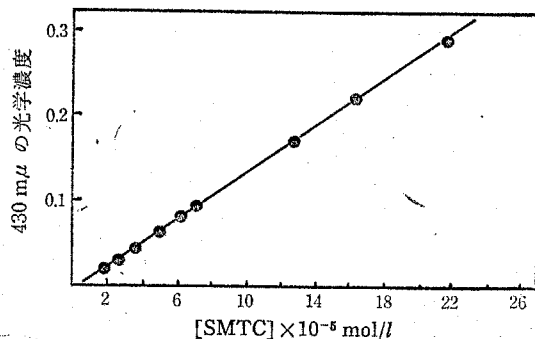


図3-4 酢酸銅による SMTC 濃度の決定

溶媒: 2.0×10^{-3} mol 水酸化ナトリウム-エタノール
 酢酸銅濃度: 5.01×10^{-4} mol/l

が主となり N 共役の寄与がほとんど失われることに基因すると考えられる。

SMTC の変化量を N 共役に基づく吸収波長の吸光度より求める方法は増感剤自身の吸収が

SMTC の吸収域にある場合や SMTC の濃度が大きくなった場合に適用することは望ましくない。

そこで SMTC の銅キレートによる定量を検討する目的で銅キレートの吸収スペクトルの 430

nm の吸光度と SMTC の濃度をプロットした

検量線を図 3-4 に示す。これより SMTC 濃度

が $26 \times 10^{-5} M$ までは銅キレートの 430 nm

吸光度と対応し その勾配は $1.37 \times 10^3 M^{-1}$ であることがわかった。

3-3-5 増感反応と量子収率

SMTC は UV 照射により光反応するがこれが近紫外線や可視光照射においても

反応すれば写真感度を高めることができる。 $2.0 \times 10^{-3} M$ 水酸化ナトリウム-エタノールを溶媒

とした場合、ミヒラーケトン、ローズベンガル、エリスロシン、エオシン黄、フロキシンなどがこの光化

学反応に増感作用を示すことを見出した。他のベンゾフェノン誘導体も同様に増感

作用を示すと考えられるがこれについては第 4 章で述べる。

図 3-5 にミヒラーケトンについて増感のスペクトルを示す。ミヒラーケトンはエタノール中で

光化学反応を起さないと考えられており、⁶⁾ヒ

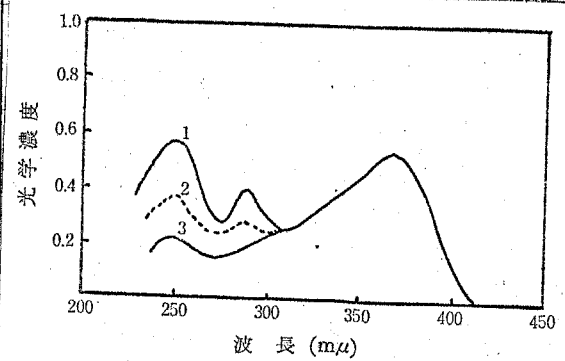


図3-5 ミツヒラーケトン~SMTC- 1.0×10^{-2} mol 水酸化ナトリウム-エタノール溶液
1: 365 m μ 照射前, 2: 365 m μ 照射中間段階, 3: 365 m μ 照射後
ミツヒラーケトン濃度 1.7×10^{-6} mol, SMTC 初濃度 3.2×10^{-5} mol

ラーケトンの吸収極大である 365nm 附近

光照射により SMTC の 250, 280nm 付近

の吸収が減少することから、ミツヒラーケトンによる

SMTC が光増感されることわかる。励起光

として、ミツヒラーケトンについては 365nm を、ロズ

ベンガル, エリスロシン, エオシ黄, フロキシン については 546nm を用いて SMTC の増感

反応の量子収率を測定した。その結果のうち、エリスロシン、ミツヒラーケトンの場合を表3-5, -6

表3-5 増感剤としてミツヒラーケトンを用いたときの SMTC 光反応量子収率

[ミツヒラーケトン] ^{a)} (mol/l)	[SMTC] _{ini} (mol/l)	1/ [SMTC] _{ini} (l/mol)	増感剤により 吸収された 光子数 (E/min)	変化した SMTC のモル数 (mol/min)	η	$\bar{\eta}$	1/ $\bar{\eta}$
5.56×10^{-5}	9.71×10^{-5}	1.03×10^4	$\left\{ \begin{array}{l} 7.92 \times 10^{-7} \\ 7.92 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5.75 \times 10^{-9} \\ 4.41 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.007 \\ 0.006 \end{array} \right.$	0.007	144
	1.78×10^{-4}	5.62×10^3	$\left\{ \begin{array}{l} 7.92 \times \text{''} \\ 7.92 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6.92 \times \text{''} \\ 8.17 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.009 \\ 0.010 \end{array} \right.$		
	2.88×10^{-4}	3.47×10^3	$\left\{ \begin{array}{l} 7.95 \times \text{''} \\ 7.95 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.13 \times 10^{-8} \\ 9.67 \times 10^{-9} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.014 \\ 0.012 \end{array} \right.$	0.013	76
	6.53×10^{-5}	1.53×10^4	$\left\{ \begin{array}{l} 7.95 \times \text{''} \\ 7.95 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3.39 \times \text{''} \\ 1.48 \times 10^{-8} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.004 \\ 0.019 \end{array} \right.$		
	4.41×10^{-4}	2.27×10^3	$\left\{ \begin{array}{l} 7.95 \times \text{''} \\ 7.95 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.48 \times 10^{-8} \\ 1.48 \times 10^{-8} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.004 \\ 0.019 \end{array} \right.$	—	53

a) ミツヒラーケトン濃度 (2.0×10^{-3} N 水酸化ナトリウム-エタノール溶液)

表3-6 増感剤としてエリスロシンを用いたときの SMTC の光反応量子収率

[エリスロシン] ^{a)} (mol/l)	[SMTC] _{ini} (mol/l)	1/ [SMTC] _{ini} (l/mol)	増感剤により 吸収された 光子数 (E/min)	変化した SMTC のモル数 (mol/min)	η	$\bar{\eta}$	1/ $\bar{\eta}$
5.93×10^{-5}	8.19×10^{-5}	1.22×10^4	$\left\{ \begin{array}{l} 2.42 \times 10^{-7} \\ 2.42 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.08 \times 10^{-8} \\ 7.68 \times 10^{-9} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.045 \\ 0.032 \end{array} \right.$	0.039	25.6
4.96×10^{-5}	1.30×10^{-4}	7.69×10^3	$\left\{ \begin{array}{l} 2.43 \times \text{''} \\ 2.37 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.47 \times 10^{-8} \\ 1.56 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.061 \\ 0.066 \end{array} \right.$		
5.75×10^{-5}	1.33×10^{-4}	7.52×10^3	$\left\{ \begin{array}{l} 2.38 \times \text{''} \\ 2.47 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.40 \times \text{''} \\ 1.64 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.059 \\ 0.066 \end{array} \right.$	0.063	15.9
5.09×10^{-5}	1.44×10^{-4}	6.94×10^3	$\left\{ \begin{array}{l} 2.39 \times \text{''} \\ 2.45 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.77 \times \text{''} \\ 1.66 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.074 \\ 0.068 \end{array} \right.$		
5.25×10^{-5}	1.50×10^{-4}	6.67×10^3	$\left\{ \begin{array}{l} 2.49 \times \text{''} \\ 2.49 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.78 \times \text{''} \\ 2.92 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.072 \\ 0.117 \end{array} \right.$	—	13.9
4.73×10^{-5}	$2.43 \times \text{''}$	4.12×10^3	$\left\{ \begin{array}{l} 2.49 \times \text{''} \\ 2.39 \times 10^{-7} \\ 2.39 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2.92 \times \text{''} \\ 8.80 \times 10^{-8} \\ 1.08 \times 10^{-7} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.117 \\ 0.368 \\ 0.452 \end{array} \right.$	—	
5.18×10^{-5}	9.90×10^{-4}	1.01×10^3	$\left\{ \begin{array}{l} 2.39 \times \text{''} \\ 2.39 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8.80 \times 10^{-8} \\ 1.08 \times 10^{-7} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.368 \\ 0.452 \end{array} \right.$	0.410	2.44
4.55×10^{-5}	1.30×10^{-4}	7.70×10^3	$\left\{ \begin{array}{l} 2.23 \times \text{''} \\ 2.07 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.30 \times 10^{-8} \\ 1.35 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.058 \\ 0.065 \end{array} \right.$		
6.86×10^{-5}	1.31×10^{-4}	7.64×10^3	$\left\{ \begin{array}{l} 2.56 \times \text{''} \\ 2.43 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.42 \times \text{''} \\ 1.48 \times \text{''} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.056 \\ 0.061 \end{array} \right.$	0.059	16.9

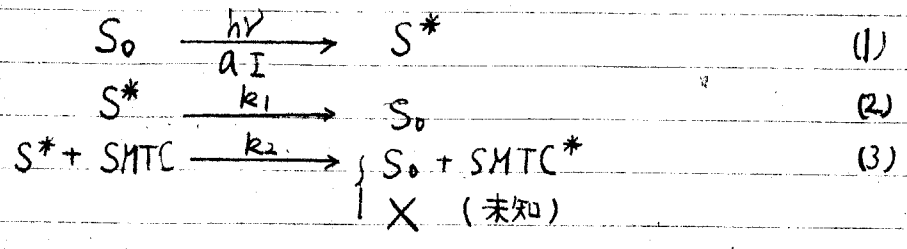
a) エリスロシン濃度 (2.0×10^{-3} N 水酸化ナトリウム-エタノール)

に示す。増感量子収率 (η) について SMTC 濃度を一定にして エリスロシンの濃度依存性を検

討すると表3-6 より濃度が $2 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-5}$ M の間では η に対する依存性が小

いことがわかる。

次にこの増感機構について簡単な考察を行なうと



S_0 : 増感剤基底状態
 S^* : 増感作用を起こす増感剤の励起状態
 a : 増感剤の励起一重項状態が S^* になる効率
 I : 増感剤に吸収された光量 (Einstein/min)
 k_1 : S^* の失活の速度定数
 k_2 : S^* と SMTC の反応速度定数

定常状態法によつて

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{a} + \frac{k_1}{ak_2} \cdot \frac{1}{[\text{SMTC}]} \quad (4)$$

がえられる。

量子収率の逆数 ($1/\eta$) と SMTC 濃度の逆数 ($1/[\text{SMTC}]$) を座標軸にとり、おのづかの増感剤について得た値をプロットすると図 3-6, -7 がえられる。SMTC 濃度が 6×10^{-5} から $9 \times 10^{-4} M$ の範囲では いづれの増感剤についても 1 次の直線とみなされ、また増感剤の間に勾配の差が認められ、とくにミチラーケトンの場合は大きかった。

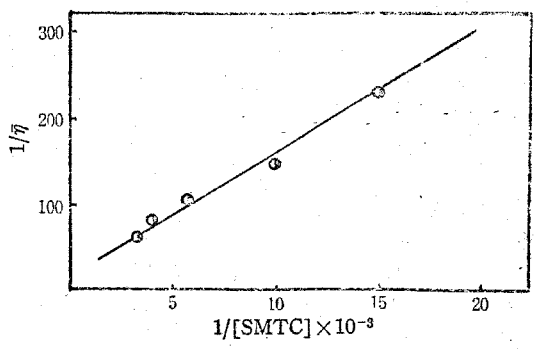


図36 ミチラーケトンによる SMTC の増感
縦軸: 量子収率の逆数, 横軸: SMTC 濃度の逆数

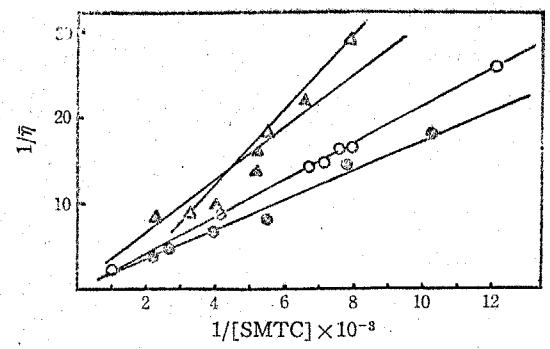


図37 フルオレセイン色素による SMTC の増感
○: エリスロシン, ●: ローズベンガル, △: エオシン黄, ▲: フロキシシン
縦軸: 量子収率の逆数, 横軸: SMTC 濃度の逆数

これらの直線に最小二乗法を用いて勾配, および SMTC 濃度が $2.0 \times 10^{-4} M$ のときの量子収率を 図 3-6, -7 から求めた結果を表 3-7 に示す。表 3-7 より増感反応の効率はいずれも $\text{ローズベンガル} > \text{エリスロシン} > \text{フロキシシン} > \text{エオシン黄} > \text{ミチラーケトン}$ の順に小さく,

表7 増感剤と量子収率

増感剤	勾配	η^{23}	ハロゲン置換基 ^{b)}
ローズベンガル	$1/5.6 \times 10^3$	0.111	4×Cl, 4×I
エリスロシン	$1/4.9 \times 10^3$	0.095	4×I
フロキシン	$1/2.9 \times 10^3$	0.067	4×Cl, 4×Br
エオシン黄	$1/2.1 \times 10^3$	0.061	4×Br
ミッヒラーケトン	1/75	0.011	—

a) [SMTC] = 2.0×10^{-4} mol/l のときの値
b) 色素増感剤分子に置換されているハロゲン置換基の数

特にキサンテン系色素に比べてミッラーケトンの

増感効率が小さく、色素の間では構造式の上で

ウラン骨格にハロゲンとしてヨウ素 > 臭素 >

塩素置換基をわもの順でさらにその数が多い程増感効率が大きくなることが認められ

る。第2章でも示されたように SMTC の場合も増感効率を表わす勾配の逆数の順序は SM

TC 濃度が同じときのそれぞれの増感剤を用いたときの量子収率の順序と対応することが

わかる。キサンテン系色素間の増感効率の差異として 4-メチル-0-ナフトールの場合は三重

項生成の量子収率の差異に基づくと推論したが色素の間の増感効率の順序が同じであること

から同様のことが推論される。

SMTC への UV 照射による光化学反応過程においては酸素の影響が少ないと考えたが

増感機構において酸素が関与する可能性は検討を要する点であり後章で徐々に

明らかにしていく。

文献

- 1) U.S.P. 3094614, 3094620
- 2) M.J. Janssen, Rev. Trav. Chim., 79, 454 (1960)
- 3) D.G. Clarke et al., Anal. Chem., 23, 1842 (1951)
- 4) T. Callan, J. A. Henderson, Analyst, 54, 650 (1929)
- 5) E. Pateino, G. Chieffi, Gazz. chim. ital., 396, 415 (1909)
- 6) W. D. Cohen, Rec. trav. chim., 39, 243 (1920)

第4章 *N,N*-ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムの光分解過程(II)

4-1 緒言

第3章で新しい型の光定着性単純記録体として、ジチオカルバメートのアルカリ金属塩が有用であることを見出し、このモデル物質として *N,N*-ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム(SMTC)を選びその光化学過程について報告した。SMTCはアルコール溶液中で254 nm, 288 nm にそれぞれ S 共役, N 共役に基づく $\pi-\pi^*$ 型の吸収を示し、280~300 nm 照射によりこれらの吸収は減少しそのキレート化能力を失なう。この光化学反応はヒラケトンがローズベンガルのおなじ色素により増感される。増感機構を明らかにする基礎研究として、ヒラケトン以外の近紫外域に吸収をも増感剤を見出し、これら増感剤の光化学的挙動の相異ならびに S 共役に基づく吸収である 254 nm 照射による光化学過程についての知見もえたので報告する。

4-2 実験

量子収率及び吸収スペクトルの測定は第3章と同様に行ない、254 nm はウシオ UL1-30型 30W 低圧水銀灯と東芝 UVD-25 フィルターと硫酸ニッケル水溶液(27.4 g / 100 ml, 光路 5 cm) の組合わせでとり出した。

エタノール、水酸化ナトリウム、塩化カリウム、ホウ酸、酢酸銅は市販の特級品をそのまま用いた。ベンゾフェノン、*p*-ブロムベンゾフェノン、*p*-クロロベンゾフェノン、フルオレン、2-アセトナフトン、2-ナフトルフェノールはベンゼン-リグロインより再結晶を3回行なって精製したものを使用した。融点はそれぞれベンゾフェノン: 48~49°C, *p*-ブロムベンゾフェノン:

81.0~82.5°C, p-クロルベンゾフェニン: 76~77°C, フルオリン: 81.5~82.5°C, 2-アセトナ
 トン: 52.5~53.0°C, 2-ナフチルフェニルケトン: 81.5~82.0°Cであった。4-ヒドロキシベンゾ
 フェニン, 4,4'-ジメトキシベンゾフェニン, p-ニトロベンゾフェニン はメタノールより再結晶を3回行なって
 精製したものを使用した。融点はそれぞれ 4-ヒドロキシベンゾフェニン: 133~134°C, 4,4'-
 ジメトキシベンゾフェニン: 142~143°C, p-ニトロベンゾフェニン: 134~135°Cであった。

結果の部で述べる 二酸化炭素の検出は次のように行なった。その装置を図4-1に示す。

石英ジャケットを用いて内部から ウシオ ULO-6DQ型 6W 低圧水銀灯で照射できるようにした

500ml用フラスコに $10^{-4}M$ SMTC 水溶液 (pH=8) 500ml を加え 一定温度 (25°C)

に保ちながら かままで窒素気流を通いながら フラスコ中の気体を 10% 酢酸鉛 (市販

特級試薬) 水溶液 100ml, 2N 水酸化カリウム-メタノール (市販特級試薬) 150

ml を含む吸収塔へ 順次導入する。二酸化炭素は メタノールカリウム 吸収塔の溶液の

吸収スペクトル変化, および メタノール溶液 5ml を フェールフタリン指示薬を用いて 30%

酢酸 (市販特級試薬) で中和後 デンプンを指示薬として $5 \times 10^{-3}M$ ヨウ素 (市販

特級試薬) 水溶液で滴定することにより検出した。

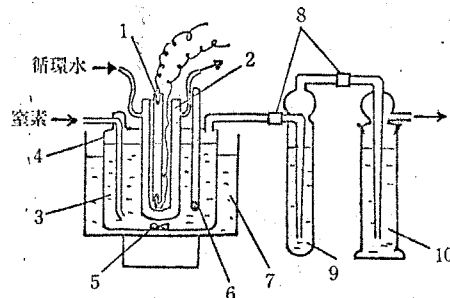


図4-1 光分解生成物としての二酸化炭素の検出装置

- 1: 低圧水銀燈, 2: 石英ジャケット, 3: SMTC 溶液, 4: 500 ml ガラスフラスコ, 5: 磁気回転子, 6: 温度計, 7: 水浴, 8: 塩化ビニル管, 9: 酢酸鉛吸収塔, 10: KOH-メタノール吸収塔

4-3 結果と考察

4-3-1 254 nm 照射による SMTC の吸収スペクトル変化と量子収率

SMTC を pH=8 の水溶液, および $2 \times 10^{-3} M$ 水酸化ナトリウム-エタノール溶液 ($10^{-5} M$) として石英セルに入れ 10 cm の距離から 254 nm 照射して試料の紫外吸収スペクトルの変化を調べた結果を図 4-2 に示した。いづれの溶媒においても SMTC の吸収極大である 250 nm, 280 nm 付近の光学濃度が光照射により急速に減少する。光反応の結果 330 nm 付近に新しい吸収が認められ、この吸収の増加は水溶液に比べてアルコール溶液のときが顕著である。この原因は光化学反応の結果生じた生成物の溶媒に対する溶解度の差に基づくと考えられるが詳細なことは不明である。

第 3 章で N 共役の遷移の吸収に対応する励起光による SMTC 消失の量子収率は $10^5 M$ 濃度範囲で水、アルコール溶液では約 0.02, 0.04 であった。そこで N 共役遷移に対応する励起光による量子収率を求めて比較する。その結果を表 4-1 に示す。254 nm 励起光による光化学反応について、その量子収率はアルコール溶液を用いたときの方が水溶液に比べて大きく N 共役遷移に対応する励起光を用いたとき算出した量子収率に比べ約 5 倍増加しているが、この相異についてはさらに多くの知見をえた後、第 8 章で示される。

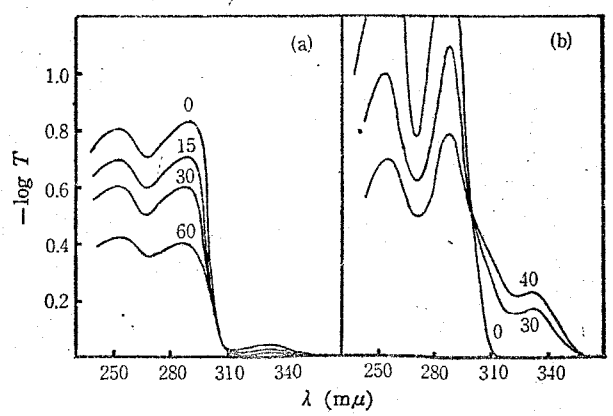


図 4-2 2537 Å 光照射による UV 吸収スペクトル変化
 (a): 溶媒 pH=8 の水溶液, (b): 溶媒 $2 \times 10^{-3} mol/l$ 水酸化ナトリウム-エタノール ($10^{-5} mol/l$)
 図中の数字は照射時間 (min) を示す

溶媒	[SMTC] ₀ ^{a)} ($\times 10^5 mol/l$)	吸収した光子数 (Einstein/min)	変化した SMTC モル数 ($\times 10^5/min$)	量子収率 (%)	平均値 (%)
pH=8	6.16	1.30×10^{-7}	1.32	0.102	0.111
	6.11	1.15 "	1.52	0.132	
	6.11	1.11 "	1.22	0.110	
$2 \times 10^{-3} mol/l$ 水酸化ナトリウム-エタノール	6.06	1.03 "	2.09	0.201	0.199
	6.00	9.67×10^{-8}	1.64	0.170	
	6.10	9.07 "	2.08	0.229	
	5.89	8.49 "	1.68	0.195	

a) SMTC 初濃度

4-3-2 光分解生成物

SMTCの光化学反応過程を研究する上で反応生成物を検索することは重要である。

SMTCは酸性条件²⁾の下では分解しジメチルアミンと二硫化炭素を生成するが光化学反応においても同様の分解が期待されるかもしれないので pH=8の水溶液を溶媒とし低圧水

銀灯で内部照射し二硫化炭素の検出を試みた。その方法は実験の部に記したが、光照射後えた2N水酸化カリウム-メタノール吸収塔溶液の吸収スペクトルを図4-3に示す。

図4-3より300nmに吸収極大を示す物質が生成していることがわかるが、これがメチルサニートの吸収であることは2N水酸化カリウム-メタノール溶液に二硫化炭素を加えたときの吸収

スペクトルと一致することにより認められさらに二硫化炭素はヨウ素デンプン反応を用いるClarke

法²⁾においても確認された。

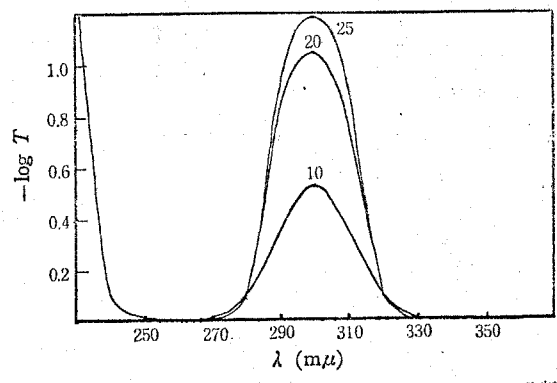


図 4-3 UV 照射による水酸化カリウム-メタノール吸収塔溶液の UV 吸収スペクトル
 溶媒: 2N 水酸化カリウム-メタノール
 図中の数字は照射時間 (min) を示す

光化学反応速度を検討するため、残存する SMTC 濃度を N 光の遷移に基づく吸収波

長の吸光度で表わし、 $\log(-\log T)$ と照射時間をプロットすると図4-4に示したおに

直線がえられた。図4-4には 図4-2で示した光照射において観測される 330nmの

吸光度、図4-3で示した 300nmの吸光度をそれぞれ反応生成物の濃度に対応おと

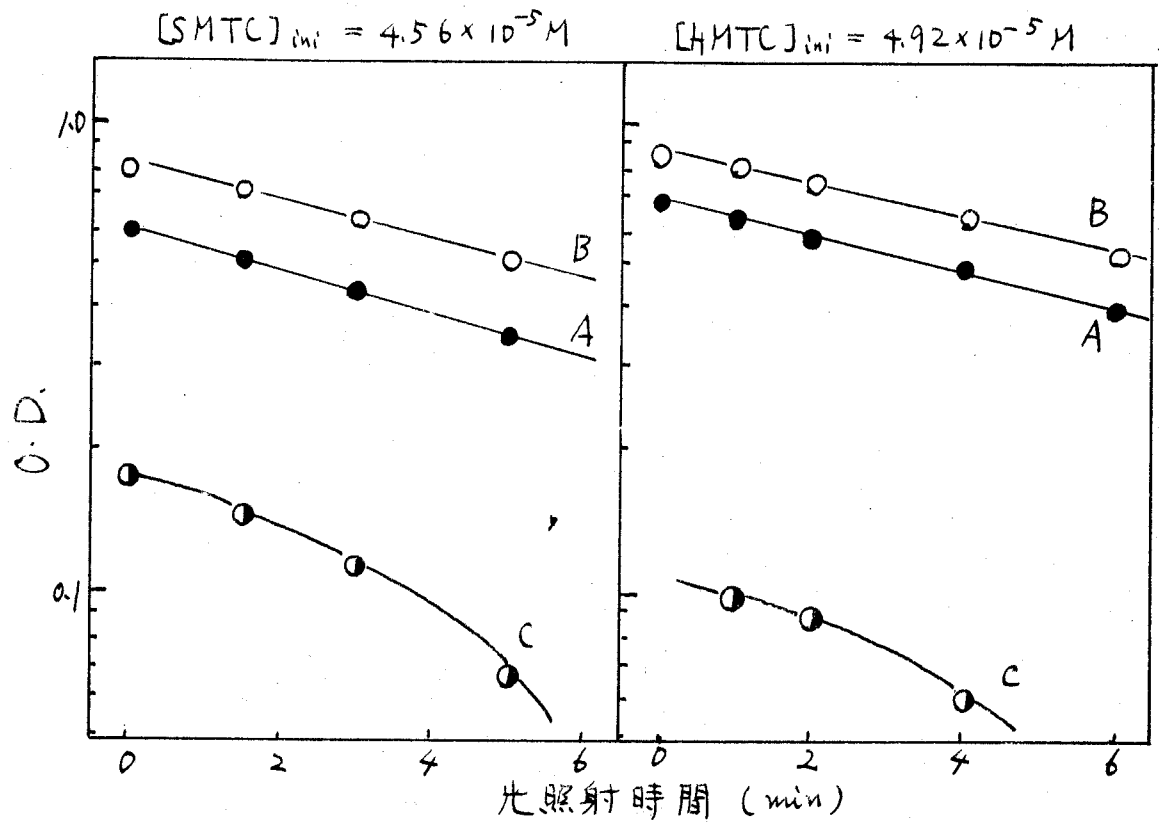


図4-4 光学濃度と光照射時間の関係

A: 280, 282 nm における 光学濃度 (O.D.) ([SMTTC], [HMTTC] に対応)

B: $O.D_{\infty} - O.D$ (300 nm)

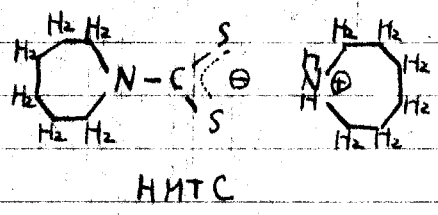
C: $O.D_{\infty} - OD$ (330 nm)

にて $OD_{\infty}' - OD'$ ($OD', OD_{\infty}' : t=t, \infty$ のときの吸光度) と照射時間 t を

プロットしたのも示した。なお ジチオカルバミン酸塩として ナトリウム塩 (SMTC) の他に

アンモニウム塩も同様の光分解をうけることを ヘキサメチレンジチオカルバミン酸 ヘキサメチレン

アンモニウム塩 (HMTC) を用いて示した。図4-4から ジチオカルバミン酸塩は光照射に



順次で分解し SMTC, HMTC の減少速度と

二硫化炭素の生成速度は一致することがわかる。

SMTC の初濃度が $5.92 \times 10^{-5} M$, $4.56 \times 10^{-5} M$ の

ときこれを完全に光分解したとき生成する二硫化炭素の量は $5.70 \times 10^{-5} M$, $4.49 \times 10^{-5} M$

であり SMTC の分解量と生成した二硫化炭素量はほぼ一致することがわかった。

従って SMTC の光分解は

$$-\frac{dc}{dt} = kc = \frac{dc'}{dt} = k(c_{\infty}' - c')$$

C : ジチオカルバミン酸塩の濃度 (M)

C' : 二硫化炭素濃度 (M) C_{∞}' : $t = \infty$ のときの二硫化炭素濃度

で示され、二硫化炭素は 1 分子反応で生成するものと考える。

330 nm の吸収極大は暗所で次第に減少し 264 nm に新しい吸収極大を示した。

光分解後の溶液の吸収スペクトルの変化を 図4-5 に示した。330 nm, 264 nm

は吸収極大を示す物質は ジメチルアミン, アセトアルデヒド, ホルムアルデヒド, N-メチルホルム

アルデヒド のおな分解生成物として予想された物質によつて同定できなかった。

HMTC は SMTC とほぼ同じ速度で光分解されることと SMTC と同程度の分子吸光係数

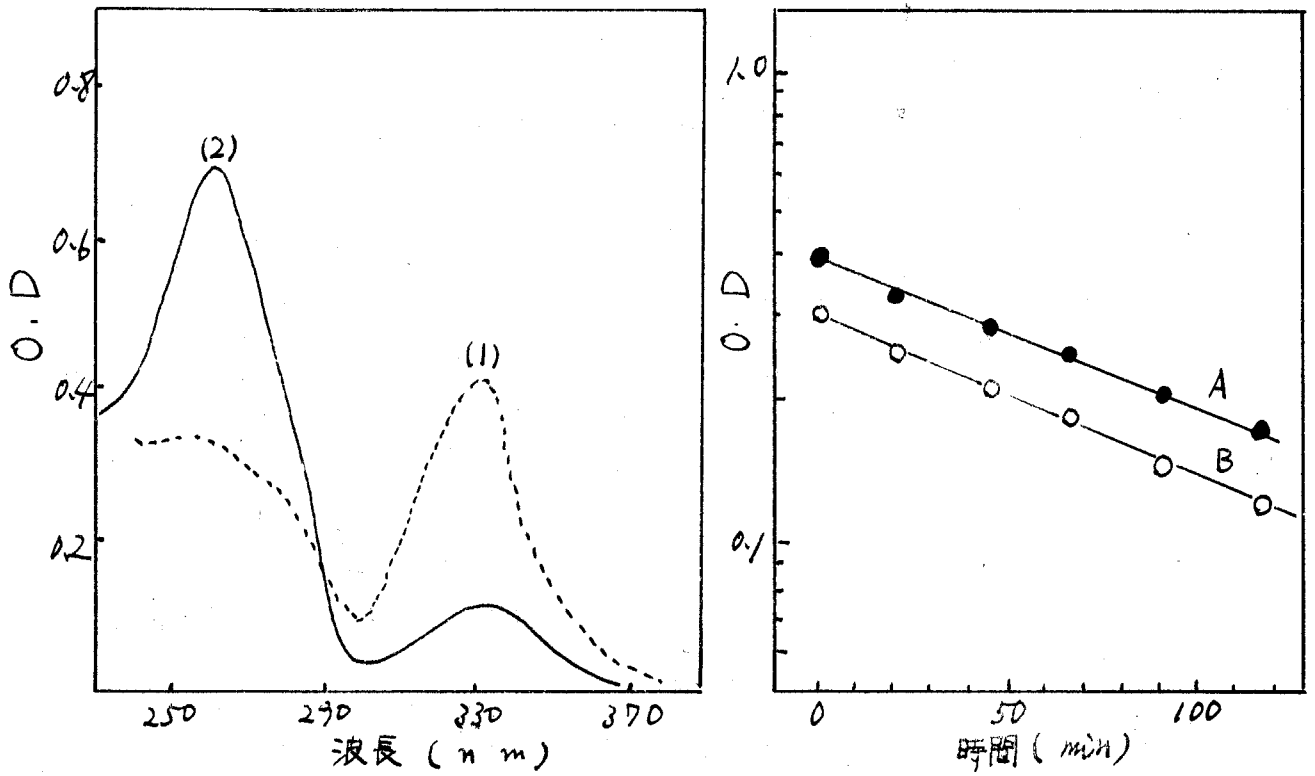


図4-5 光分解後の暗反応

(1), (2) は 0, 170 min 後の吸収スペクトル (SMTC)

A : O.D (330 nm)

B : $O.D_{264} - O.D (264 \text{ nm})$

を示すことから その光分解量子収率は SMTC のそれ (0.11) と大差ないと考えられた。

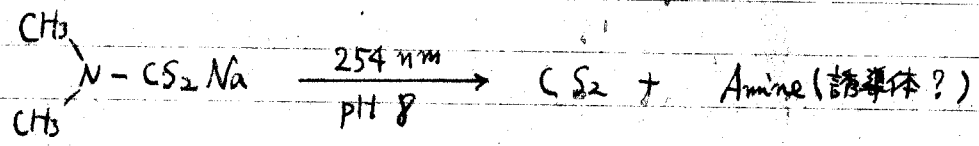
264nm に吸収を示す物質に 1次で変化する 330nm に吸収極大を示す物質が何れ

あるか 明らかでないが アミン あるいは イミン誘導体と一応考えておく。

量子収率は pH, 温度依存性が小さく また SMTC の場合 酢酸ナトリウム のゆるい共通塩の
影響をほとんど うけなかった。

以上の結果, 光分解生成物として 二硫化炭素が検出され, 光分解反応は 1次で進み

(図4-4) 二硫化炭素は 1分子反応で生成されることから これは下に記すような反応と一応考えて
いる。



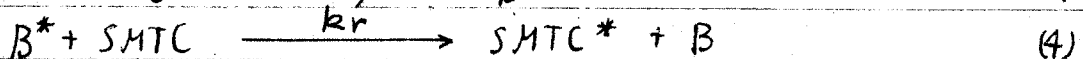
4-3-3 増感光分解

SMTC の光分解は 近紫外域に吸収を示すベンゾフェノン 置換体のおける アリールクトン
 によって増感され, その増感効率は 各増感剤により異なる。アリールクトンは アルコールと光化
 学反応を起すことが知られている。とくにベンゾフェノン については 詳細に研究されている。本章では
 アルコール溶液を用いているので, この光化学反応について比較的 よくわかっているベンゾフェノン
 を 増感剤として用いた。 $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ 水酸化ナトリウム-エタールを 溶液として 365nm
 を励起光にして 増感分解量子収率に対する SMTC 濃度依存性の関係を 図4-6
 に示す。量子収率の逆数 ($1/\eta$) と SMTC 濃度の逆数 ($1/[\text{SMTC}]$) の間に
 1次関係が見出され 傾きとして $1/290$ をえた。増感作用が 起る場合として
 増感剤の励起三重項状態から起る場合と 励起三重項状態からの場合がある。まず

増感作用がベンゾフェンの励起三重項状態と SMTc との反応におよび仮定すると、

ベンゾフェンの光還元や酸素との反応は、三重項状態より起ると考えられていることから次の

素反応が考えられ、



B: ベンゾフェン基底状態 k_{ST} : intersystem crossing 速度定数

B^* : ベンゾフェン励起一重項状態 k_s : B^* の失活の速度定数

B^3 : ベンゾフェン励起三重項状態 k_r' : B^* と SMTc の反応速度定数

定常状態法によつて SMTc 消失の量子収率 (η) とし

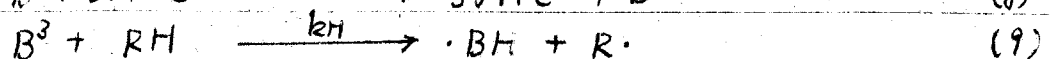
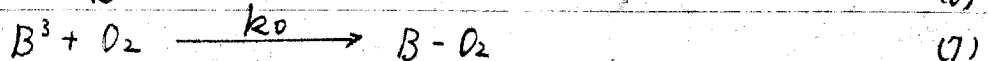
$$\eta = \frac{k_r'(SMTc)}{k_{ST} + k_s + k_r'(SMTc)} \quad (5)$$

がえられる。速度定数の値として $k_{ST} \approx 10^{10} \text{ sec}^{-1}$, $k_s < 10^7 \text{ sec}^{-1}$, $k_r' < 10^8 \text{ M}^{-1}$

sec^{-1} を用いて本実験範囲で $\eta \approx 10^{-3} \sim 10^{-4}$ となる。これは実験結果 $\eta \approx 10^{-1}$

を満足しかつて、増感作用はベンゾフェンの励起三重項状態より起ると仮定⁵⁾して

次のような素反応を考えてみる。



A : ベンゾフェンの励起三重項生成量子収率

I : 吸収された光量 ($\text{Einsteln}/\text{min}$)

k_o : B^3 と酸素との反応速度定数

k_H : B^3 と溶媒 (RH) との反応速度定数

k_r : B^3 と SMTC との反応速度定数

k_d : B^3 の失活の速度定数

定常状態法を用いて

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{a} + \frac{k_d + k_H[RH] + k_0[O_2]}{a k_r} \cdot \frac{1}{[SMTC]} \quad (11)$$

とえる。

$[SMTC] > 10^{-2} M$ の実験条件では SMTC の銅キレートが沈澱するため比色法による

η を測定することが困難となり a の算出ができないが、Hammond⁴⁾ らは $a = 1$ を用

いるのにこれを用いる。 $k_0 \approx 10^9 M^{-1} \cdot sec^{-1}$ ⁴⁾, $k_d < 10^3 sec^{-1}$ ⁵⁾, $k_r \approx 10^9 \sim 10^{10} M^{-1} \cdot sec^{-1}$ ⁶⁾,

$k_H[RH] \approx 10^7 \sim 10^8 sec^{-1}$ ⁶⁾, $[O_2] \approx 10^{-3} M$ ⁴⁾ と代入して $1/\eta$ と $1/[SMTC]$ の間に

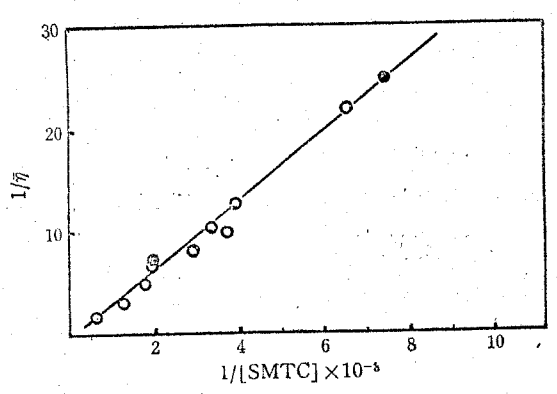


図45 ベンゾフェノンによる SMTC の増感
 ● : 溶存酸素除去した試料
 縦軸 : 量子収率の逆数, 横軸 : SMTC 濃度の逆数

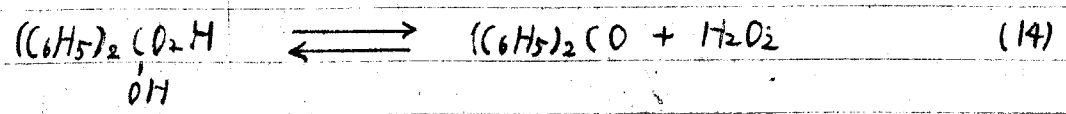
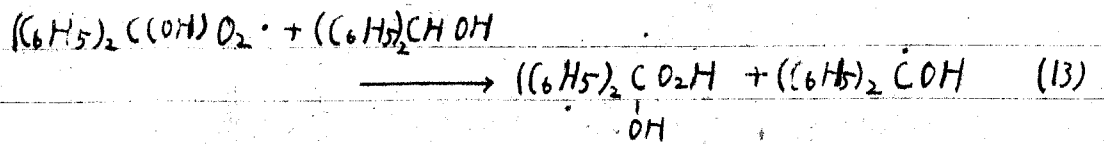
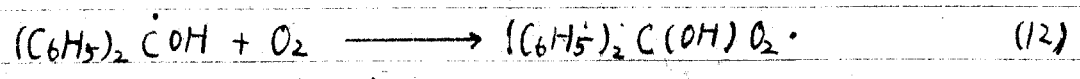
認められる直線の傾きとして $1/10^2 \sim 1/10^3$ の値

をえた。これは実験結果 $1/290$ と一致する。

量子収率に対する溶存酸素の影響が小さいことは

は次式のように生成したケチルラジカルと酸素

が反応してベンゾフェノンに戻る事が考えられる。⁴⁾



ベンゾフェノンの光還元生成物が増感に関与している可能性は次の事実により否定される。

トリブチルスズ酸のような強い水素ドナーを含む溶媒中では 2-アセトナフテン, フルオレン,

ミヒラーケトンの光還元は認められないが、後述のように、これらのケトンには SMTC の増感剤に類するにより ヒナコロール、ベンズヒドロロールの様なベンゾフェインの光化学中間体が増感に関与するとは考え難い。以上の考察から Cohen⁸⁾らがベンゾフェインを増感剤としてアルデヒドの光カルボニル脱離反応を説明したように増感はベンゾフェインの励起三重項状態からのエネルギー移動に基く可能性が大い。

ベンゾフェイン以外のアリールケトンについて増感作用の有無を調べた結果を表4-2にまとめた。増感作用を示した物質についてはいづれも $1/\eta$ と $1/[SMTC]$ の間に1次関係が成立し、増感効果を示す傾きの逆数は 2-アセトナフトン > ベンゾフェイン > 2-ナフチルフェニルケトン > ナフタリン > p-ブロムベンゾフェイン、p-クロルベンゾフェイン > フルオレン > pp-ジメトキシベンゾフェイン、アセトフェイン > ミヒラーケトンの順に小さく、p-ニトロベンゾフェイン、p-ヒドロキシベンゾフェインは増感作用を示さなかった。なお p-ヒドロキシベンゾフェインは吸収スペクトルの変化から $2 \times 10^{-3} M$ 水酸化ナトリウム-エタノール溶液中では β -ナフトールと同様に オキシオン ($^{\ominus}O-C_6H_4-C(=O)-C_6H_5$) となっていると考えられる。

表4-2 増感剤とその増感効率

増感剤	増感剤濃度 (mol/l)	励起波長 (m μ)	勾配 ^{b)}
2-アセトナフトン	9.4×10^{-3}	365	$1/4.6 \times 10^2$
2-ナフチルフェニルケトン	2.0×10^{-2}	365	$1/2.5 \times 10^2$
ベンゾフェノン	8.0×10^{-2}	365	$1/2.9 \times 10^2$
ナフタリン	7.5×10^{-2}	313	$1/2.5 \times 10^2$
カプロムベンゾフェノン	{ 8.0×10^{-3} 4.0×10^{-2} }	{ 365 365 }	$1/2.3 \times 10^2$
p-クロルベンゾフェノン	1.6×10^{-2}	365	$1/2.3 \times 10^2$
フルオレン	3.0×10^{-2}	365	$1/2.0 \times 10^2$
pp-ジメトキシベンゾフェノン	3.3×10^{-2}	313	$1/1.3 \times 10^2$
アセトフェノン	8.0×10^{-2}	365	$1/1.3 \times 10^2$
ミヒラーケトン	5.6×10^{-2}	365	$1/7.5 \times 10$
p-ニトロベンゾフェノン	8.0×10^{-2}	365	—
p-ヒドロキシベンゾフェノン	1.6×10^{-2}	365	—

b) $1/\eta$ と $1/[SMTC]$ の間にみとめられる直線の勾配

p-位置に電子供給基をもつジメトキシベンゾフェイン、ミヒラーケトンはベンゾフェイン、p-クロルベンゾフェイン、p-ブロムベンゾフェインに比べて増感効率は小さく、p-ヒドロキシベンゾフェインは増感作用を示していない。

増感剤の三重項エネルギー (E_T) は アセトフェイン ($E_T = 74$) > ベンゾフェイン (69) >

ミヨウケトン, ナフタリン (61) > 2-アピトナフトン (59) > 2-ナフチルフェニルケトン (58) >
 フルオレン (53)⁹⁾ の順に小さく、光還元認められない 2-アピトナフトン¹⁰⁾, ミヒラケトン¹¹⁾
 フルオレン¹²⁾ のうちで 2-アピトナフトンの増感効率は高く後者は低い。ベンゾフェノン
 増感剤として考察したより、増感作用は三重項状態からのエネルギー移動に基づく
 と考えられ、SMTCの三重項エネルギーは 53 kcal/mol の E_T をもつフルオレンより
 は少くとも小さいことが推定される。同じ三重項エネルギーをもつミヒラケトンとナフタリン
 を比較した場合、ナフタリンの方が約3倍増感効率が大きい。これは分子構造
 上の問題が増感機構に関与するものと考えられるが詳しいことは第7, 8章でもう
 一度ふれる。

文献

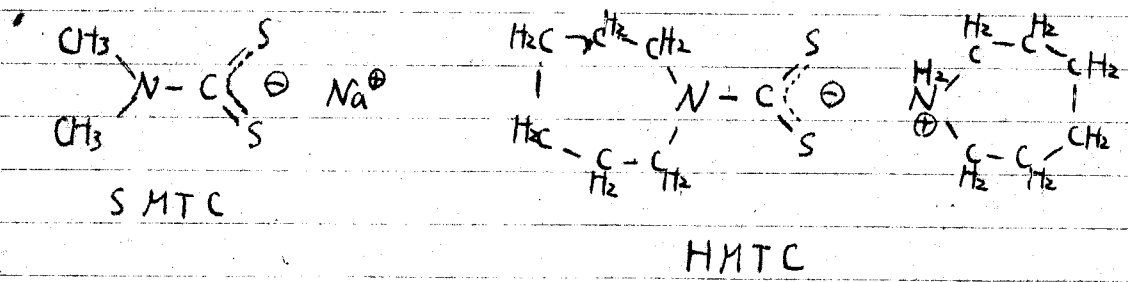
- 1) M.T. Janssen, Rec. Trav. Chim., 79, 454 (1960)
- 2) D.G. Clarke et al., Anal. Chem., 23, 1842 (1951)
- 3) G.S. Hammond, W.M. Moore, J. Am. Chem. Soc., 81, 6334 (1959)
- 4) W.M. Moore, G.S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 83, 2789 (1961)
- 5) N.J. Turro, "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin, Inc. New York (1965) p78, p141
- 6) A. Beckett, G. Porter, Trans. Faraday, Soc., 59, 2039 (1963)
- 7) G.S. Hammond, R.A. Leemakers, J. Am. Chem. Soc., 84, 207 (1962)
- 8) J.D. Berman, J.H. Stanley, W.V. Stermann, S.G. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 85, 4010 (1963)
- 9) N.J. Turro, "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin, Inc. New York (1965) p132, p213
- 10) F. Bergmann, Y. Hirschberg, J. Am. Chem. Soc., 65, 1429 (1943)
- 11) W.D. Cohen, Rec. trav. chim., 39, 243 (1920)
- 12) W.E. Bachman, J. Am. Chem. Soc., 55, 391 (1933)

第5章 4アジン系色素によるヘキサメチレンジチオカルバミン酸ヘキサメチレンアンモニウム (HMTC) の増感分解

5-1 緒言

前章まで N,N-ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム (SMTc) の光化学反応について述べてきた。UV照射により SMTcは分解されて二硫化炭素を生成しこの光分解反応はキサンチン系色素やアリールケトンによって増感された。ベンゾフェノンによる増感は無酸素がない条件下でも起こり増感分解反応は増感剤の励起三重項状態から SMTc分子へのエネルギー移動 (T-T 移動) によって起こると推定された。

SMTc はアルカリ雰囲気では安定であるがそれ以外の条件では容易に分解する。しかしながらヘキサメチレンジチオカルバミン酸ヘキサメチレンアンモニウム (HMTc) はアルカリ雰囲気ではもちろん、中性溶液中でも安定であった。HMTcは SMTc 同様光分解、増感分解された。



これらのジチオカルバミン酸塩はメチル基の付いた4アジン系色素においても増感分解されそのキレート化能力を失うことを見出した。4アジン系色素はエタノール中では安定であるがアルカリ性エタノール中ではまわめて不安定であるため SMTc を用いてその増感機構を調べるのは良い方法とはいえない。そこでジチオカルバミン酸として HMTc を用いて4アジン系色素による増感分解機構を検討する。

5-2 実験

HMTCは約5℃に冷却したヘキサメチルイミンの石油エーテル溶液に二硫化炭素をゆかり加えることにより白色沈澱物とした。その後石油エーテルで充分洗浄し空中で乾燥した。このようにしてえたクリーム色の粉末のHMTCをエーテルで3回再結晶すると融点147℃をもち白色針状結晶がえられた。メチルブルー、チオイン、ニューメチルブルーは東京化成製のもの、水から3回再結晶して精製したものを用いた。アリルチオ尿素、トリエタノールアミン、エタールは市販特級品をそのまま使用した。

量子収率の測定法、分光測定は今まで全く同じである。(但し3-3-4でのHMTCの勾配値は 1.27×10^3 であった。)

溶存酸素の除去は真空中で凍結-融解サイクルを繰り返す方法に従った。

光源は1kW-タングステンランプを用い赤色光を適当なガラスフィルターの組合せでとり

出した。即ちチオインを増減剤としたとき赤外線フィルター(HR1-69) + VO-58ガラス

フィルター(東芝製)を、メチルブルー、ニューメチルブルーの場合はHR1-69 + VR-62

の組合せを用いた。赤色光を測定する化学光量計は残念ながらまだ知られていない。

可視光に対する化学光量計としてはライネック塩が知られているが(第2章)、これは546nmまでが限度であった。従ってチアジン系色素の濃度を546nmに充分高めて求めた

励起光546nmにおける分解量子収率をこの色素濃度における赤色光における量子収率と仮定

することによって種々の色素濃度下での赤色光の量子収率を求めた。但し実験に用いた

色素濃度は赤色光をすべて吸収するような充分高い濃度であった。

5-3 結果と考察

5-3-1 光分解速度

図5-1に種々の実験条件下での光照射時間と分解量の関係が示されている。

HMTC 初濃度と残存した濃度比 (H_0/H) の $\log H_0/H$ と照射時間の関係は

1次で示され誘導時間はみられず光照射と同時に HMTC は増感分解された。増感

分解時においてこれら色素の退色は全くみられなかった。HMTCの初濃度を変化させても

($2 \sim 6 \times 10^{-4} M$) 図5-1の直線勾配は実験誤差内で変化しなかった。

5-3-2 色素濃度依存性

色素の濃度依存性が検討された。結果は図5-2に示すために分解量子収率の

逆数と色素濃度は1次の式に適合することがわかった。

5-3-3 HMTC 濃度依存性

種々の HMTC 濃度における量子収率を求めた結果を、図5-3に示した。今まで種々

の増感剤についても示したために量子収率の逆数と HMTC 濃度の逆数は1次の関係

式で表わされることがわかる。増感効率を示す勾配の逆数の値の順序はメレンブルー<

チオニン<ニューメレンブルーの順に大きくなる。

5-3-4 アリルチオ尿素の効果

第4章で述べたためにベンゾフェンのようなアリールケトンによる増感分解は増感剤の

励起三重項状態から起きていることがわかった。チオニン、メレンブルーのケイ光が HMTC に対し

消光されないことは色素の励起一重項状態が増感作用に関与しないことを示唆している。

もし増感が励起三重項状態より生成したセミキノンラジカルを経て起ると仮定するとトリ

イエロールアミン、アリルチオ尿素^{1,2)} のような弱い還元剤を加えることにより増感効率は大きく

なる筈である。トリイエロールアミンを用いることは HMTC の定量の基礎となっている HMTC 銅キ

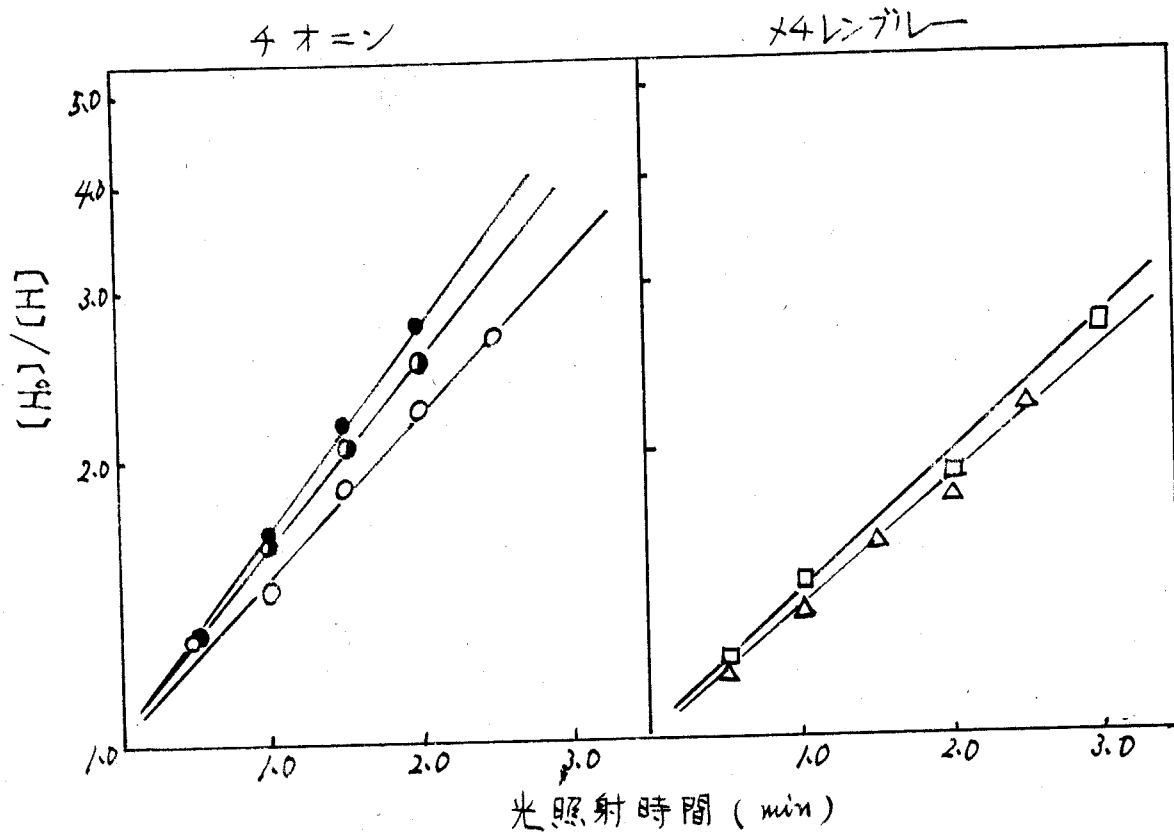


図5-1 HMTc 濃度比と 光照射時間

$[4オニン] = 8.0 \times 10^{-5} M$, $[x4レンジャー] = 4.0 \times 10^{-5} M$

HMTc 初濃度 $([H_0]) \times 10^4 = 3.69 (○), 7.51 (●), 2.64 (□)$
 $3.75 (△), 2.76 (□)$

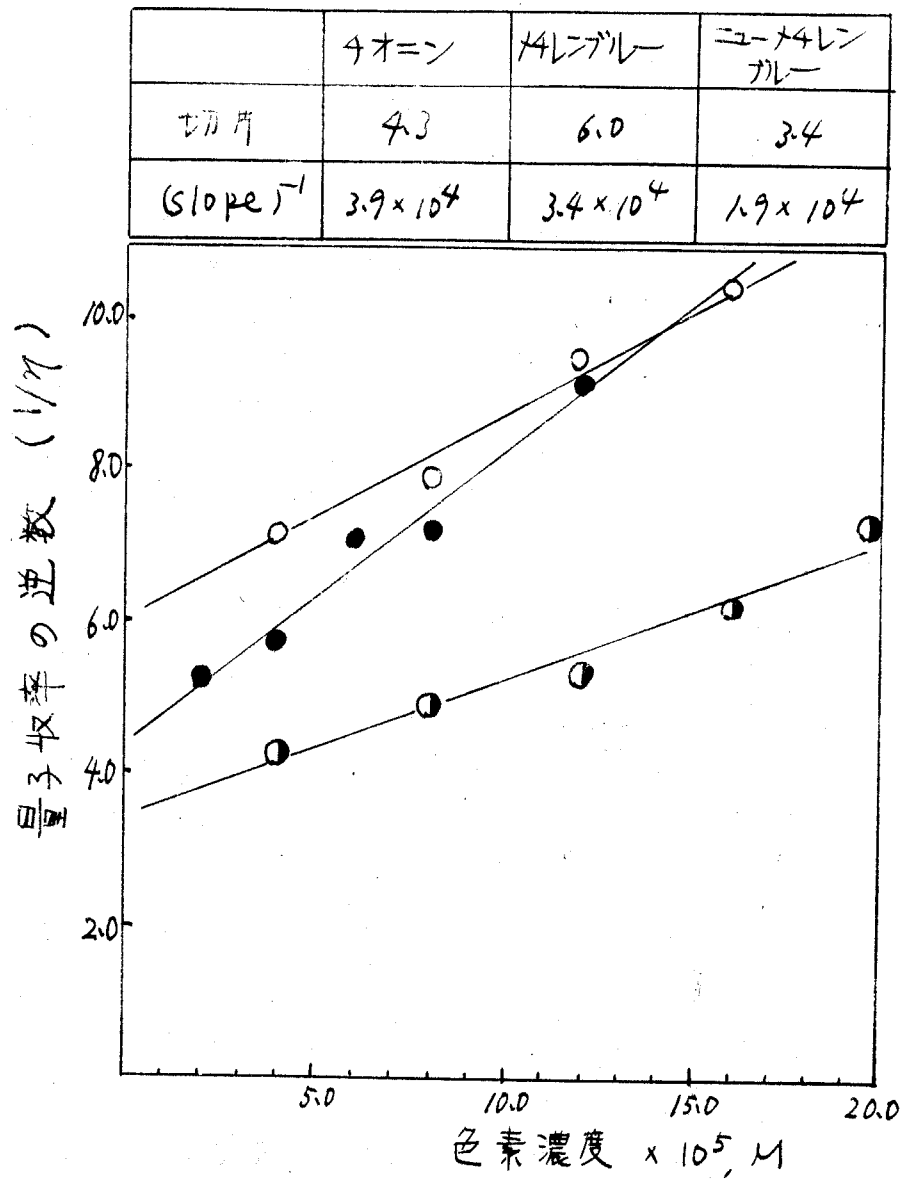


図5-2 量子収率の色素濃度依存性

$$[HMTTC] \approx 3.7 \sim 3.8 \times 10^{-4} M$$

×4レングラー (○), 4オニン (●), ニュー×4レングラー (◎)

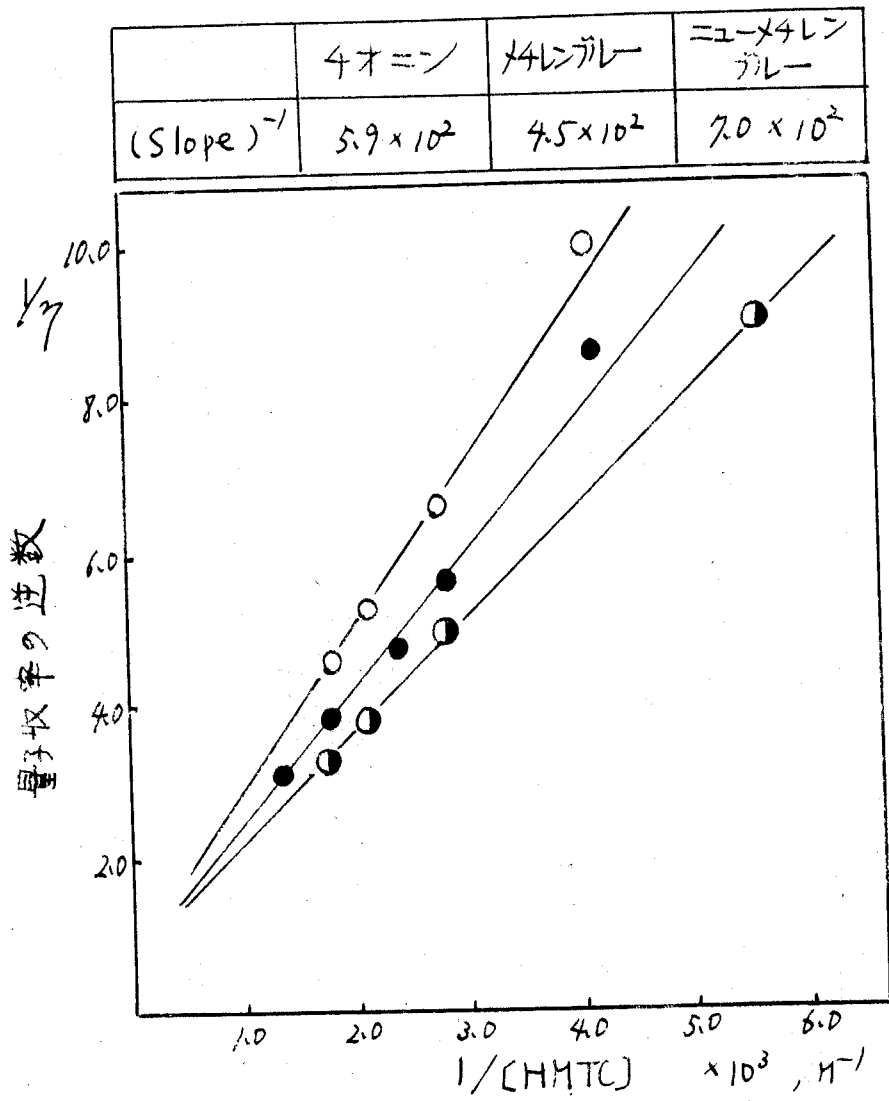


図 5-3 量子収率の HHTC 濃度依存性

色素濃度 4.0 × 10⁻⁵ M

メ4レンガレ (○), 4オニン (●), ニューメ4レンガレ (⊙)

トに対してトリアルペンが ligand として作用してその吸収スペクトルを変化させてはい

HMTcの定量が不完全となる結果 好ましくないので アリルチオ尿素の効果も調べた。

図5-4に メタレンジャーにお増感分解に対する アリルチオ尿素の効果を示した。

アリルチオ尿素は 量子収率を高める効果はなくむしろ減少させたことから 色素増感におい

は還元剤は必要でないと考えられる。このおな還元剤が存在しないとき 増感分解時におい

て色素の退色が認められる事実と合わせて HMTcの増感分解は色素のセキンラジカル

を経て起る可能性はないと考えられた。これは^{1, 2)} 色素増感ホリマリゼーション^{1, 2)}において一般に

考えられている点と大いに異なる点である。

5-3-5 酸素の効果

酸素が除去された系においては、HMTcの変化量は2つの方法を用いたが結果は

いづれの方法も一致した。すなわちキレート化法におて HMTc量を求める方法(第3.4章で

求めてきた方法)とキレート化法によらず直接、光照射による HMTcの吸収ピークの減少を測

定する方法(第2章、及び第3章の3-3-2で述べた方法)である。溶存酸素を除去した系で

は HMTcの吸収ピークの減少はみとめられず量子収率は0であった。4.0 x 10⁻⁵Mのチアジン

色素を用いて種々の条件における量子収率の値を表5-1に示した。

表5-1 種々の条件下での量子収率(η)

増感剤	[H] _{int} × 10 ⁴	$\eta^{a)}$	$\eta^{b)}$	$\eta^{c)}$	$\eta^{d)}$
チオニン	5.33	0.251	0	0.128	...
メタレンジャー	5.57	0.227	0	0	0.310
ニューメタレンジャー	4.86	0.263	0	0.056	...
ベンゾフェノン	3.76	0.160	0.180

a) 溶存酸素(飽)共存下溶液

c) 1%以下の酸素を含む窒素で飽和された溶液

b) 酸素除去下溶液

d) 酸素飽和溶液

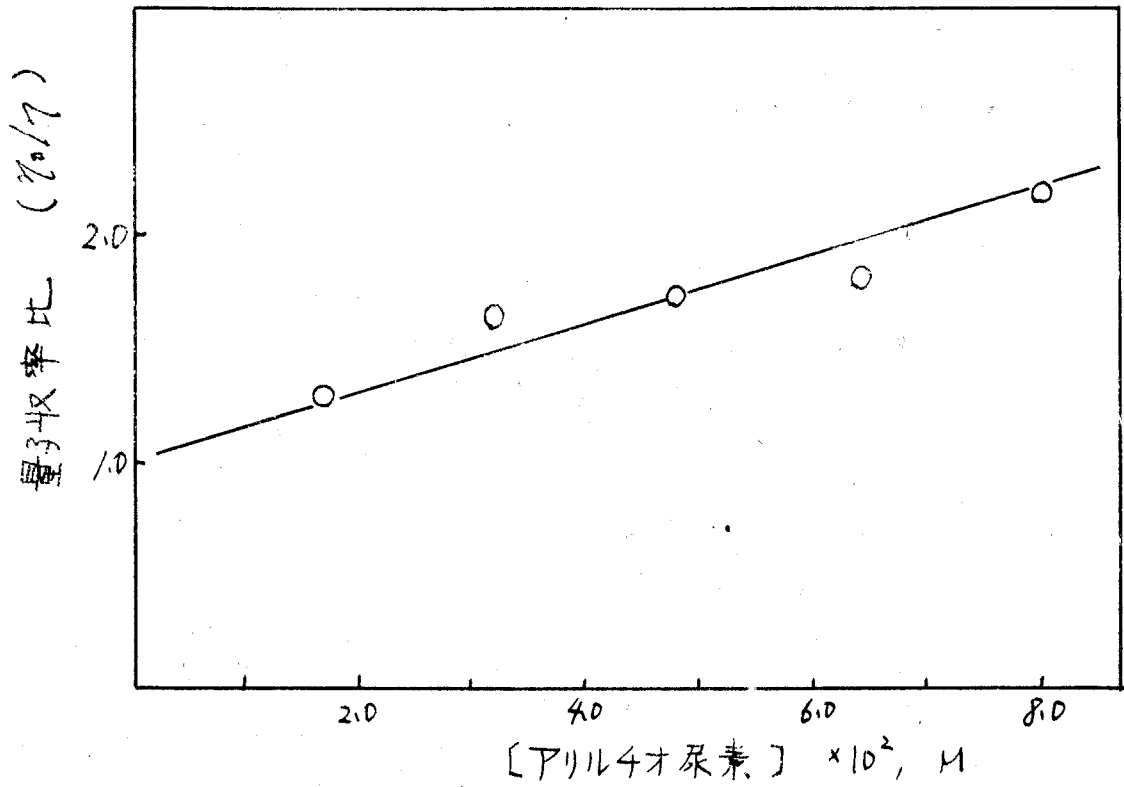


図5-4 量子収率のアクリルアミド濃度依存性

$$[\text{HMTU}]_{\text{ini}} = 3.96 \times 10^{-4} \text{ M}, \quad [\text{キレブール}] = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

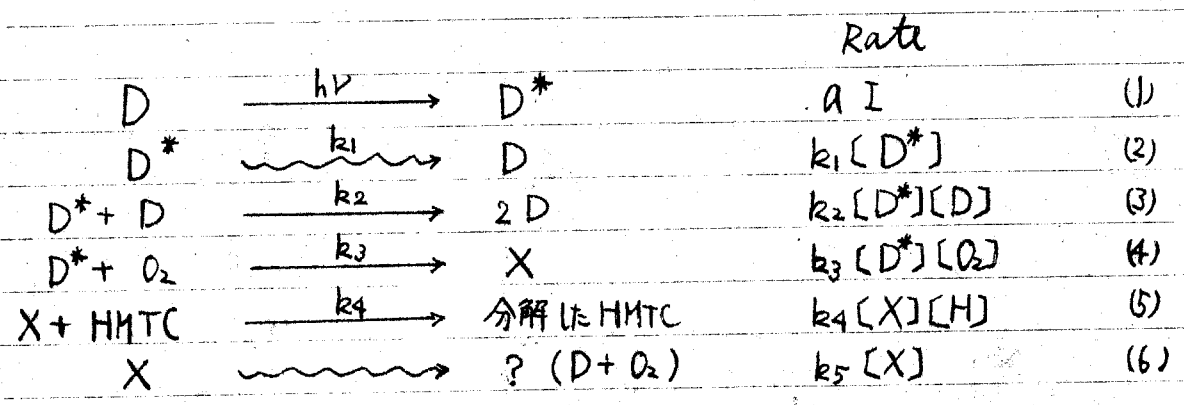
% : [アクリルアミド] = 0 のときの量子収率

溶存酸素が存在しない条件下で $\eta = 0$ であることは HMTC の直接光分解やベンゾアジーンによる増感分解が酸素の影響を大きくうけないこと(第3,4章)から、これらの機構とは異なるものであることが推定される。すなわち、4アジン色素にお増感分解ではベンゾアジーンの場合のように増感剤の三重項状態から HMTC へのエネルギー移動に基づくのではなく、色素の三重項状態と酸素との相互作用を経て起こることにおものと推定された。

表5-1からメレンブルーは4オンやニューメレンブルーに比べて酸素に敏感であることがわかった。これは色素増感重合においてメレンブルーと4オンについて Chaberek が報告した事²⁾と一致する。

5-3-6 増感機構

以上の結果から次のようなスキームが考えられた。



- a : 色素の三重項状態 (D^*) の量子収率, I : 吸収された光量 (Einstein/min)
- (2) : D^* の基底状態への失活
- (3) : D^* の D にお失活
- (4) : D^* と O_2 (酸素) との相互作用の結果 X にお反応 (但し X は未知物質)
- (5) : X と HMTC との反応
- (6) : X の失活

定常状態法を用いて量子収率 (η) として (7) 式をえる。

$$\eta = a \left\{ \frac{k_3 [O_2]}{k_1 + k_2 [D] + k_3 [O_2]} \right\} \left\{ \frac{k_4 [H]}{k_5 + k_4 [H]} \right\} \quad (7)$$

変形して

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{ab} \left(1 + \frac{k_5}{k_4[H]} \right) \quad (8)$$

$$b = \frac{k_3[O_2]}{k_1 + k_2[D] + k_3[O_2]} \quad (9)$$

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{ac} \left\{ 1 + \frac{k_1 + k_2[D]}{k_3[O_2]} \right\} \quad (10)$$

$$c = \frac{k_4[H]}{k_5 + k_4[H]} \quad (11)$$

とえる。

(8), (10) 式は 図 5-3, -2 に示したために実験結果と一致する。次に $-\frac{d[H]}{dt}$ と考える。

$$\frac{1}{\frac{d[H]}{dt}} = \frac{1}{abI} \left(1 + \frac{k_5}{k_4[H]} \right) \quad (12)$$

$\frac{k_5}{k_4[H]} \gg 1$ であることは 図 5-3 より示されることから

$$\log \frac{H_0}{H} = \left(\frac{k_4}{k_5} \right) abI t \quad (13)$$

H_0 : HMTc 初濃度

図 5-1 は (13) 式が実験結果と一致することを示しているが HMTc 濃度が大くなるときは

(13) 式からはずれてくるであろう。

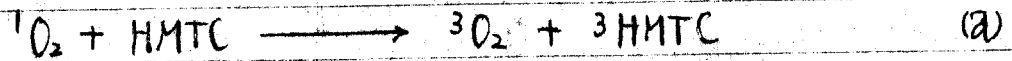
表 5-1 で示したためにチアジン色素による増感分解では酸素は必須であった。これはアリールケトンによる増感分解や UV (254 nm) 直接光分解の場合と異なる現象である。

光酸化反応において、メチルブルーのような増感剤から一重項酸素が生成されることはよく

3) 知られている。チアジン色素による HMTc の増感分解においても三重項状態の色素と

基底状態の酸素との相互作用 (T-T annihilation) の結果生じた一重項酸素が関与

しているものと予想される。次に一重項酸素と HMTc との反応としては次の (14) 式が考えられる。



この反応は HMTC の三重項エネルギー (E_T) が一重項酸素のそれ (= 22.5 kcal) より小さいと可能である。残念ながら HMTC の E_T は未知であるが この様な低い E_T をもつのは考え難い。そこで もう一つの可能性としては 次式 (b) で示される様に一重項酸素の付加を経て分解する可能性である。



詳細なことは今の段階では不明であるが (b) の可能性が強い。この点については

次章以後でさらに追求する。

文献

- 1) G. Delzenne, W. Dewinter, S. Toppet, G. Smets, J. Polymer Sci., A2, 1069 (1964)
- 2) S. Chaberek, R. J. Allen, J. Phys. Chem., 69, 647 (1965)
- 3) C. S. Foote, R. W. Denny, J. Am. Chem. Soc., 90, 6233 (1968)

第6章 キサンテン系色素 には HMTC の増感分解

6-1 緒言

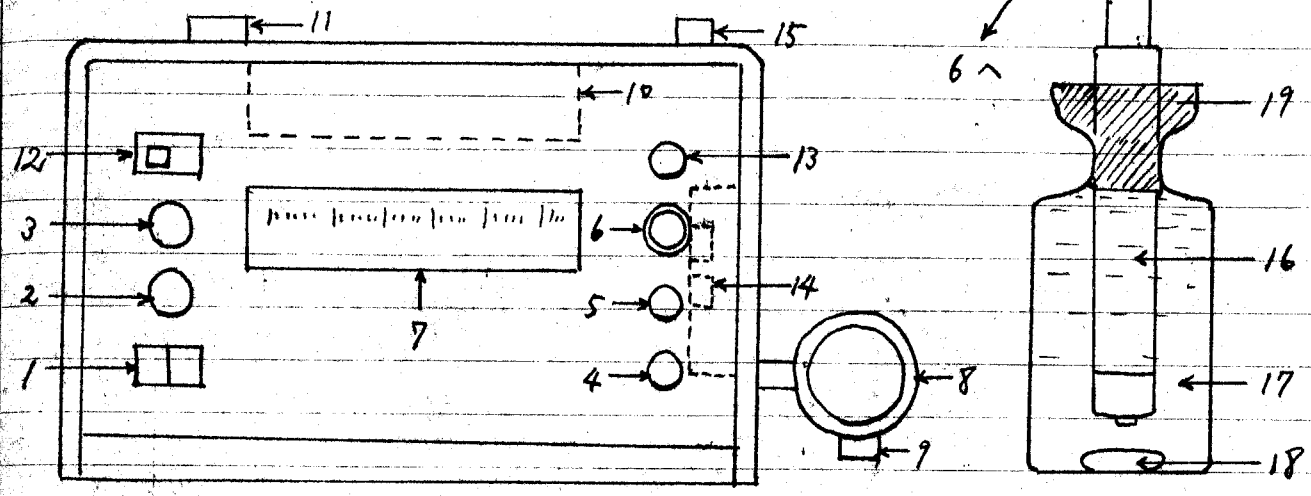
前章でキサンテン系色素には HMTC の増感反応は増感剤の励起三重項状態と溶存酸素の反応を経て起こると推定した。HMTC はローズベンガルの様なキサンテン系色素によっても増感分解を来し、漂白能力を失った。第3章で述べた様に、キサンテン系色素で増感分解する SMTC はアルカリ雰囲気以外では不安定であり中性溶液では測定が困難であった。そこで中性溶液中で安定な HMTC を用いて色素による増感分解を検討する。本章では増感反応における酸素の反応過程をさらに深く検討すると同時にアルカリの影響を合わせて述べる。

6-2 実験

光源及び量子収率の測定法は前章と同じである。溶存酸素を除去した系において、HMTC の変化量は HMTC の吸収極大の1つである 290 nm の吸光度変化から求めた。溶存酸素の濃度はガルバーニ電極をとりつけた酸素濃度計（給水化学 D-00 Meter-TP）を用い、10 mV フルスケールの記録計と組合わせて光照射における酸素濃度変化を測定した（誤差は ±10%）。この際試料ビンとして 5 cm の直径の透明ガラス製円筒形セルを用い、外気の影響を抑える為、周りにゴムのパッキングをとりつけた電極を使用した（図6）。光源として 1 kW-タングステンランプを用い、赤外線吸収フィルター（HRI-69）とガラスフィルター VO-52、干渉フィルター KL-54 の組合わせてキサンテン系色素の吸収光である 546 nm の光をとり出しセルに照射した。

化学光量計として ラネック塩を使用した。

図 6-1



D.O-Meter-TP 平面図

試料ビンと電極

- | | | |
|-------------|----------------------|------------|
| 1. 電源スイッチ | 9 スイッチ | 16. 電極 |
| 2. 設定つまみ | 10 電池電源 | 17. 測定試料溶液 |
| 3 温度調整ダイヤル | 11 100V A.C.電源(自動切替) | 18. 磁気回転子 |
| 4 ゼロ点用押釦 | 12 温度調整切替スイッチ | 19 ゴムパッキング |
| 5 ゼロ点調整ダイヤル | 13 計録計用端子 | |
| 6 電極接続端子 | 14 ゲイン調整つまみ | |
| 7 計器用スケール | 15 アース端子 | |
| 8 電磁攪拌台 | | |

6-3 結果

6-3-1 増感分解量子収率と濃度依存性

第3章で述べたように SMTCは ロズベンガルの 6-メチルサリチル酸系色素において光学増感分解された。そこで中性溶液においても安定な HMTC についても同様のことが期待される。

図6-2に エタノール中で 増感色素として ロズベンガルを用いたときの HMTC 増感分解のスペクトル図を示す。ロズベンガルの吸収波長である 546 m.m. 光において HMTC は 直接光分解のときと同様のスペクトルを分解過程において示す。HMTC 増感分解反応において誘導時間 及び 色素の退色は ほとんど認められなかった。図6-3,表6-1に HMTC 増感分解量子収率

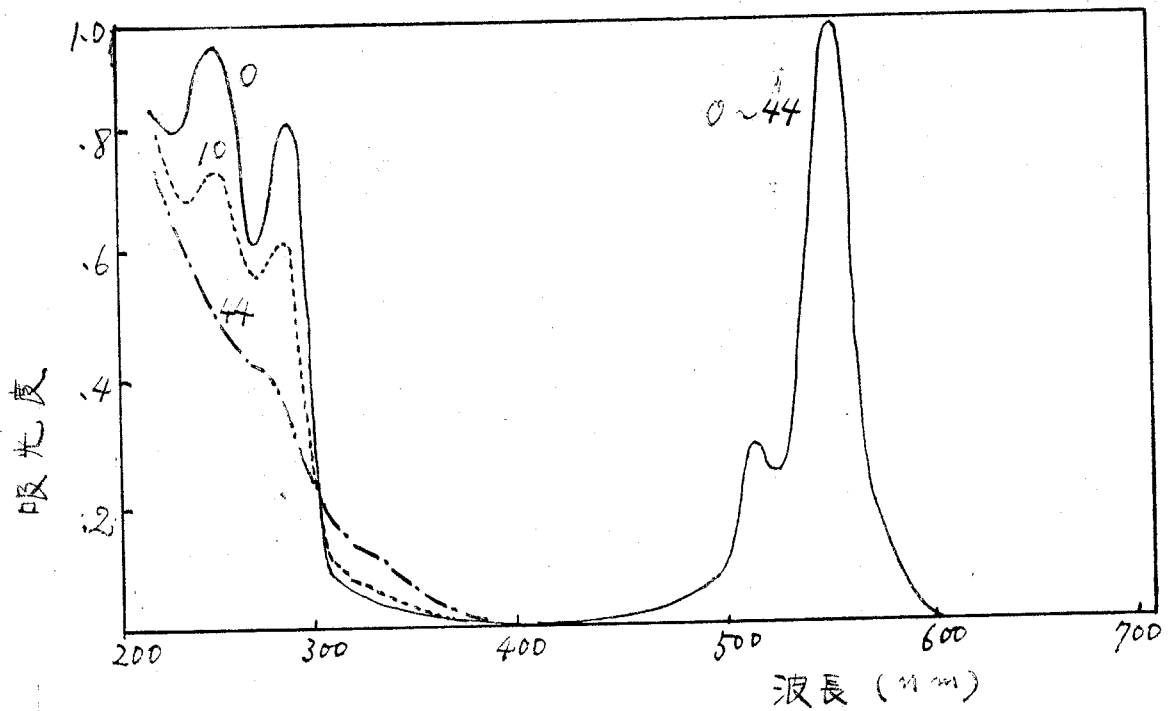


図6-2 ローズベンガルに於ける HHTC の増減分解スペクトル

ローズベンガル濃度 : $9.2 \times 10^{-6} M$

エタノール溶液

HHTC 初濃度 : $6 \times 10^{-5} M$

図中の数字は 546 nm 光照射時間を示す (min)

表6-1 量子収率の色素濃度依存性

増感色素	色素濃度	量子収率	HYTC 初濃度
エリスロシン	$5.2 \times 10^{-6} M$	0.222	$3.70 \times 10^{-4} M$
	$2.1 \times 10^{-5} M$	0.226	
	$3.6 \times 10^{-5} M$	0.228	
	$5.2 \times 10^{-5} M$	0.263	
ローズベンガル	$9.2 \times 10^{-6} M$	0.378	$3.54 \times 10^{-4} M$
	$3.7 \times 10^{-5} M$	0.320	
	$5.5 \times 10^{-5} M$	0.348	
	$7.4 \times 10^{-5} M$	0.352	
	$9.2 \times 10^{-5} M$	0.360	

励起光 546 nm

エタール 溶媒

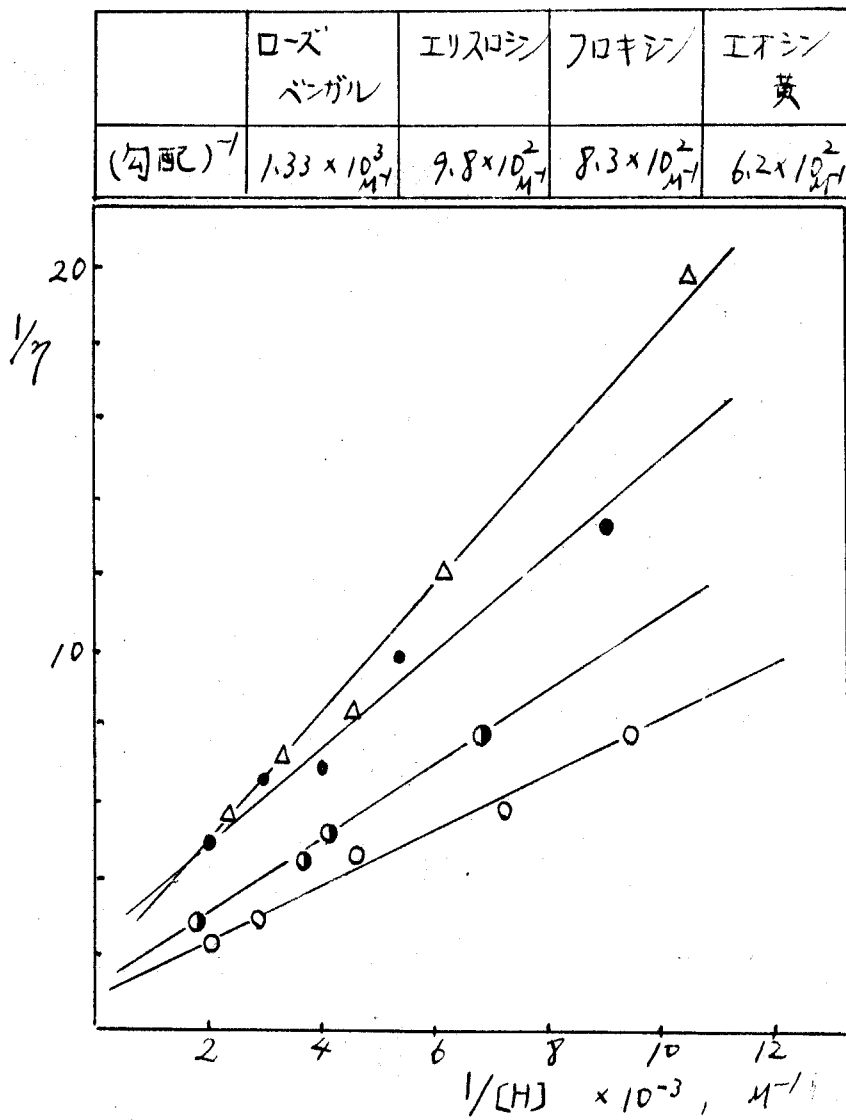


図6-3 量子収率(γ)のHMTc濃度([H])依存性

ローズベンガル (○) $9.2 \times 10^{-6} \text{ M}$, フロキシ (●) $9.2 \times 10^{-6} \text{ M}$
 エリスロシン (○) $5.2 \times 10^{-6} \text{ M}$, エオシン黄 (△) $1.84 \times 10^{-5} \text{ M}$

エタール 溶媒

と HMTC 濃度, 色素濃度の関係を示す。いづれの色素についても 量子収率の逆数 ($1/\eta$)

と HMTC 濃度の逆数 ($1/[H]$) の間に 1 次関係が見い出され 色素間にもみられる増感効率

を表わす勾配の ^{逆数の}順序は ローズベンガル > エリスロシン > フロキシン > エオシン/黄であった。

この順序は すでに述べた SMTC, 4MN の増感分解の場合と同じであった (第 2, 3 章)。

表 6-3 に示すために 量子収率に対する キサンテン系色素の濃度依存性は小さい。これは 4-アジン色素を用いた増感分解において 色素濃度が大くなるに従い 量子収率が小さくなる結果と大々異なる。

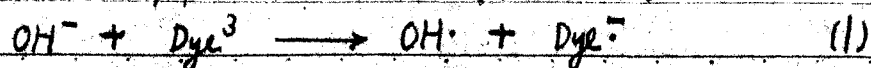
6-3-2 アリルチオ尿素の影響

アリルチオ尿素は キサンテン系色素の励起三重項状態と酸化還元反応して 色素の

1) セミキノンラジカルを与えることが知られている。アリルチオ尿素及び水酸化ナトリウムの量子収率に対する影響を 図 6-4, 5 に示す。キサンテン系色素にお増感反応が セミキノンラジカルを経て起こると仮定すると アリルチオ尿素の存在により セミキノンラジカルの生成速度が増加する結果 量子収率は大きくなる筈である。図 6-4 から アリルチオ尿素の存在により 量子収率は減少している

ことから 増感反応が 色素のセミキノンラジカルを経て起こるとは考え難い。HMTC の存在において 色素のケイ光の消光が認められないことや 色素の光退色が認められないことと合わせて 増感反応は 色素の三重項状態を経て起こるものと考えられる。図 6-5 に示すために 水酸化ナトリウム濃度が大くなるに従って 量子収率が減少するとは アリルチオ尿素同様 水酸イオンが還元剤として作用し (1) 式のために 励起三重項状態の色素と反応する結果、増感に有効

2) と考えられる 色素の三重項状態の寿命を小さくすることによるものであろう。



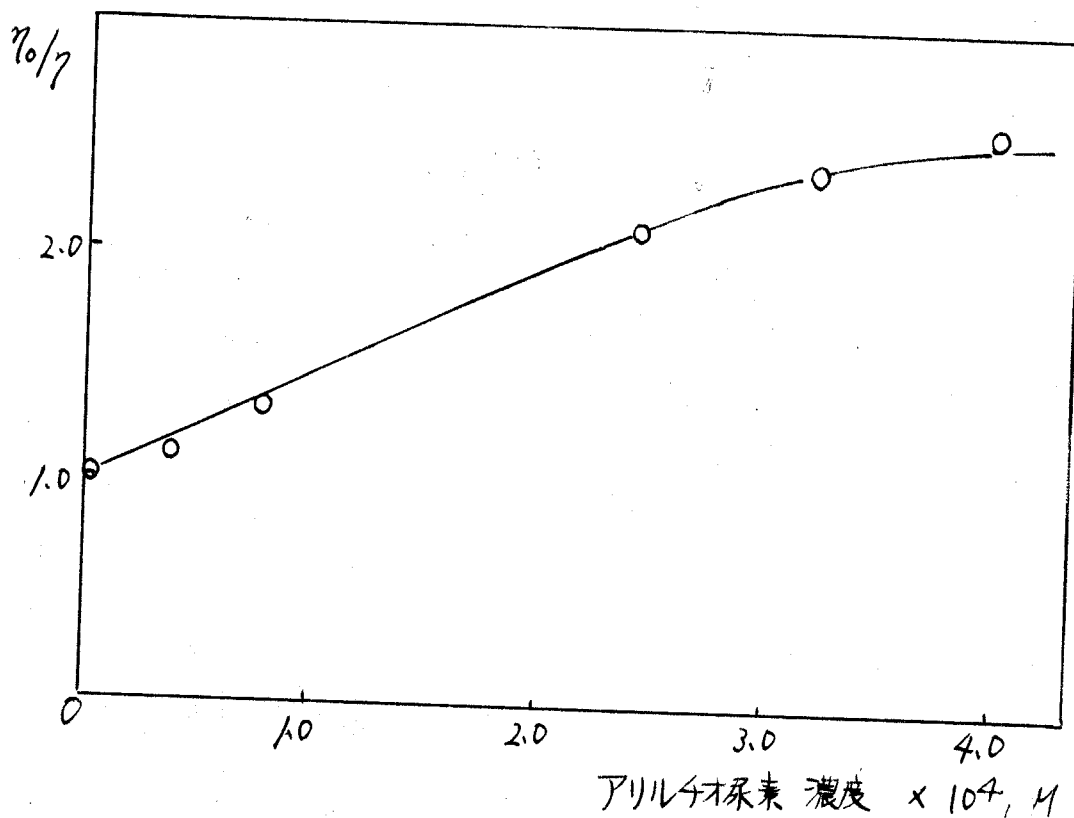


図6-4 アリルチオ尿素の量子収率への影響

HMTL 初濃度 $3.66 \times 10^{-4} M$

エタール溶液

ローズビナル濃度 $9.2 \times 10^{-6} M$

η_0 : アリルチオ尿素を含まないLの量子収率 (= 0.380)

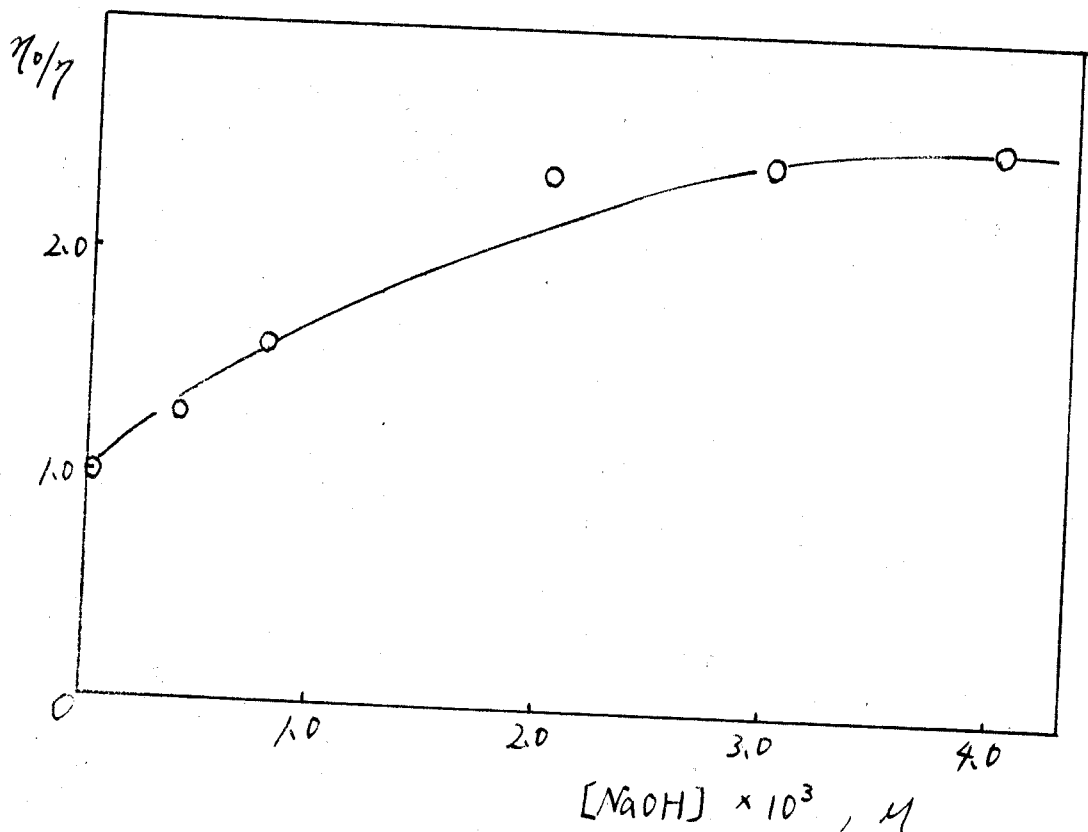


図6-5 水酸化ナトリウムの量子収率への影響

HHTC初濃度 $4.52 \times 10^{-4} M$

ローズベンガル濃度 $1.84 \times 10^{-5} M$

エタノール溶液

φ₀ : NaOH存在しないときの量子収率 (=0.435)

6-3-3 酸素の効果

4アジン色素による HMTC の増感分解において増感作用は 4アジン色素の励起三重項状態と酸素との相互作用を経て起った(第5章)。キサンテン系色素についても同様のことが期待される。溶存酸素を除去した系において、4アジン色素の場合と同様、キサンテン系色素のいずれについても HMTC の分解は認められなかった。従ってキサンテン系色素による HMTC 増感分解反応も 4アジン色素と同様、色素の励起三重項状態と酸素との相互作用を経て起ると推定された。

6-3-4 DABCO (1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane), TME (tetramethylethylene) β -カロチンの効果

HMTC の色素増感分解反応において酸素の存在が必須であるが、この酸素の役割について検討する。近年生化学の分野において、ローズベンガル、メレンブルーなどの色素を用いた光酸化反応について多くの研究がなされている。これらの報告によれば、substrate に付加する酸素は色素増感酸化反応によつた生成物の収率と次亜塩素酸ナトリウムと過酸化水素とで化学的に合成した一重項酸素との反応によつた生成物の収率が一致する事実から一重項酸素と考えられる。最近、T. Wilson らは一重項酸素の2分子衝突の際観測される 620 nm のルミネッセンスが DABCO の存在により消光させられ、しかも DABCO 自身は酸素の付加物を生成せず単なる quencher として作用することも見出した。もし HMTC の増感分解反応において一重項酸素が関与するならば DABCO の存在において HMTC の増感分解量子収率は小さくなる筈である。一重項酸素と付加物を生成する TME, β -カロチンについても同様のことが期待される。これらの存在下で量子収率を測定した結果を 図 6-6-8 に示す。

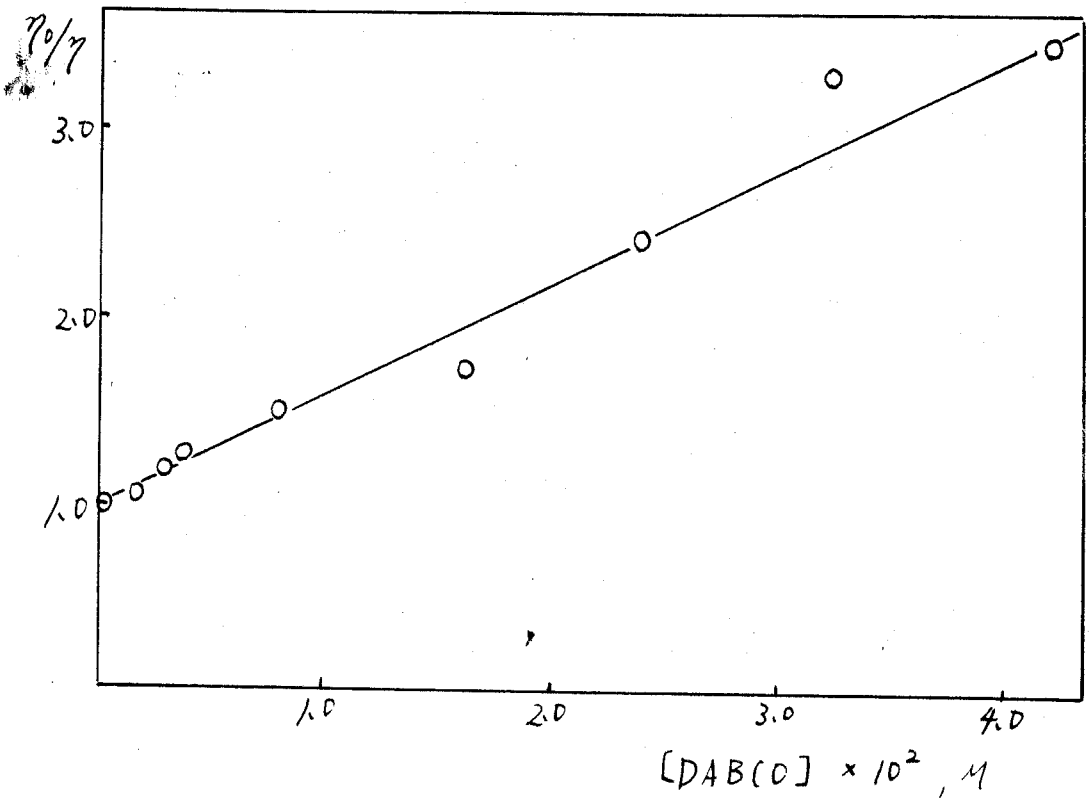


図6-6 DABCOの量子収率に対する効果

[HMTTC]_{ini} 448 × 10⁻⁴ M

[ローズバガル] 9.2 × 10⁻⁶ M

イタール溶媒

η₀ = 0.435

slope の値 5.8 × 10 M⁻¹

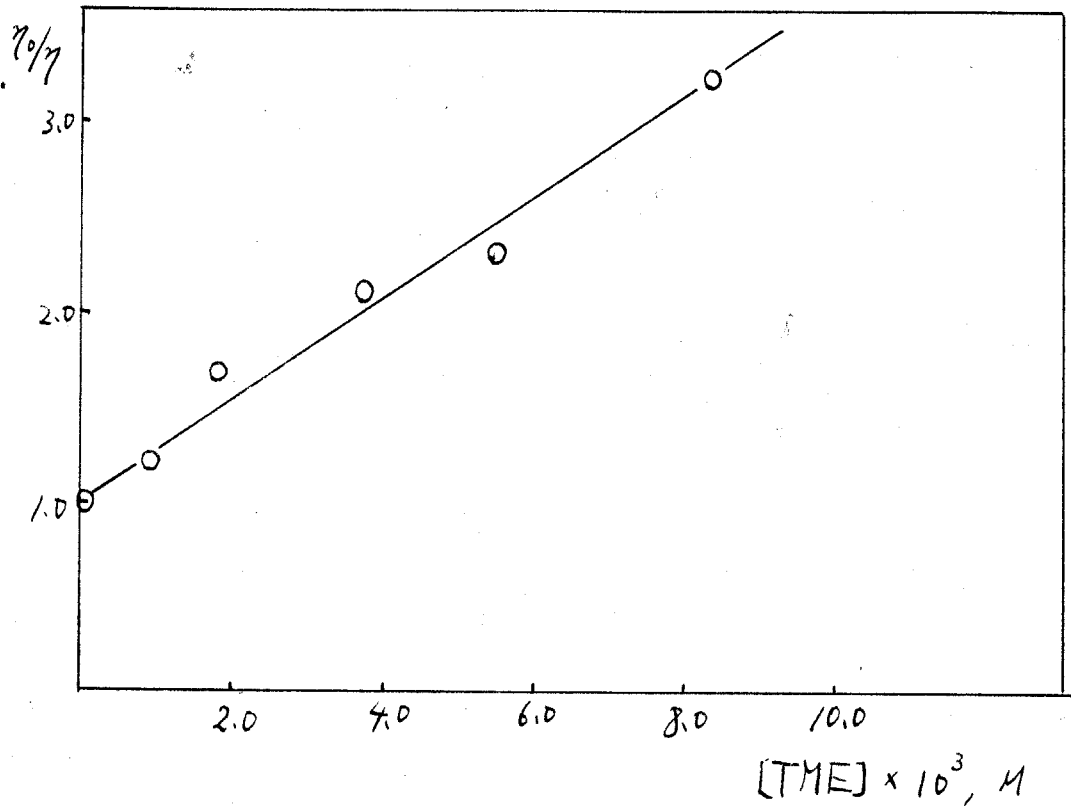


図6-7 TMEの量子収率に対する効果

$$[\text{HMTL}]_{\text{crit}} = 2.80 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Rose Bengal}] = 9.2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\eta_0 = 0.303$$

$$\text{slope} = 2.7 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}$$

エタール溶液

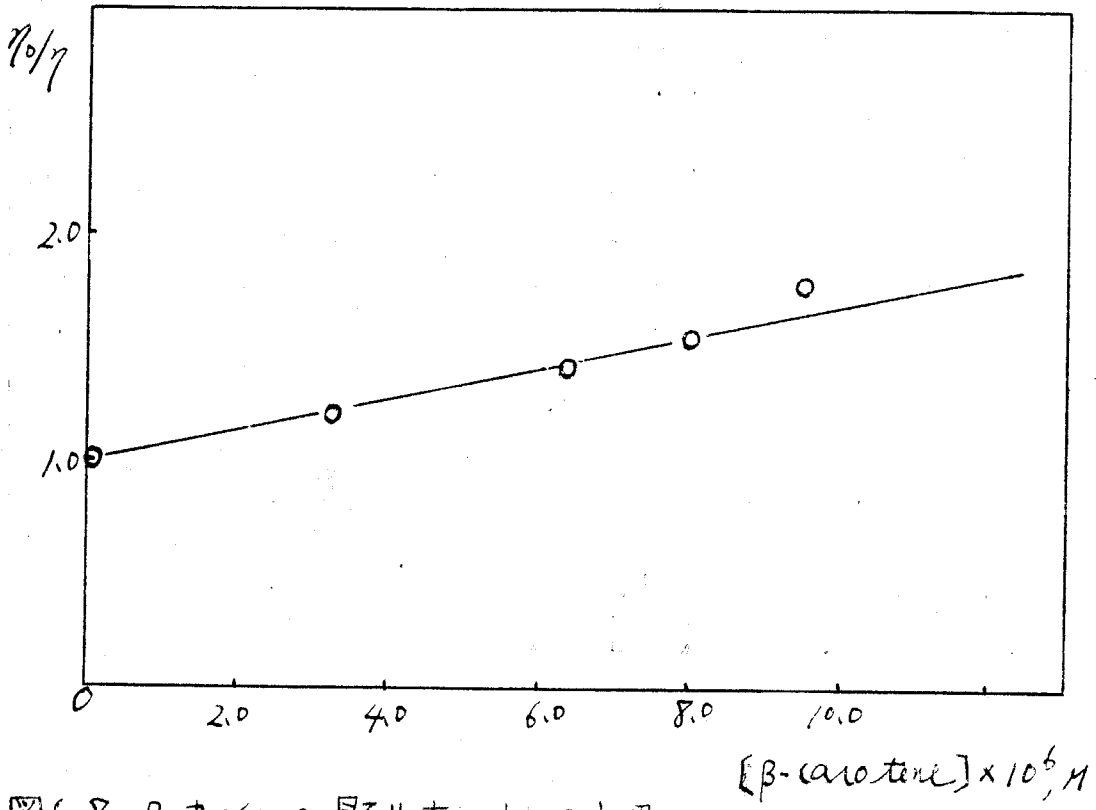


図6-8 β-カロチンの量子収率に対する効果

$[HMTL]_{crit} = 3.35 \times 10^{-4} M$

$[Rose\ Bengal] = 9.2 \times 10^{-6} M$

$\eta_0 = 0.357$

slope $7.0 \times 10^4 M^{-1}$

$[\beta\text{-carotene}] \times 10^6, M$

エチルアルコール

Quencherを無添加のときの量子収率(γ_0)と添加したときのそれ(γ)との比(γ_0/γ)と quencher

濃度の間に ほぼ 1次の関係が成立し、DABCO, TME, β -カロチンの存在は量子収率を

減ずることがわかった。前節までの結果と合わせて HMTCの色素増感分解は 色素の励起三重項

状態と基底状態の酸素との相互作用により生じた 励起一重項酸素と HMTC との反応を経て

起こるものと推定された。なお 次亜塩素酸ナトリウムと 過酸化水素との反応により 生じた一重項

酸素と HMTC の反応を試みることは それぞれ 次亜塩素酸ナトリウム, 過酸化水素 単独でも

HMTCを分解するため不可能であった。

6-3-5 酸素の消費

前節で HMTCの色素増感分解反応において 一重項酸素が関与することを述べた

が次に 一重項酸素と HMTC との反応性について検討する。TMEなどのオレフィン

3) アスロセンは一重項酸素と反応して付加物を作る一方 DABCO のように一重項酸素を失活

5) させることで付加物を作らぬものもある。HMTCの場合 この2つの可能性のうち いづれか

検討する為 光照射による酸素濃度変化を調べてみる。もし 色素増感反応により HMTC

への酸素の付加が起こるならば 溶液の酸素濃度は 光照射により減少する筈である。

水 およびエタールを溶媒とし、増感色素としてローズベンガルを用いて 光照射による溶存酸素

濃度を求めた。水、エタール いずれも 同様の結果を与え 図69にエタール溶媒の場合を

示した。546 nm 光照射により 酸素濃度は減少し 光を切った後も 酸素濃度は

増加する(戻る)ことはない。これは 酸素が HMTC により消費されたことを示している。図69は

DABCOの存在により HMTCの酸素消費速度が減少するを示し DABCOが HMTCの

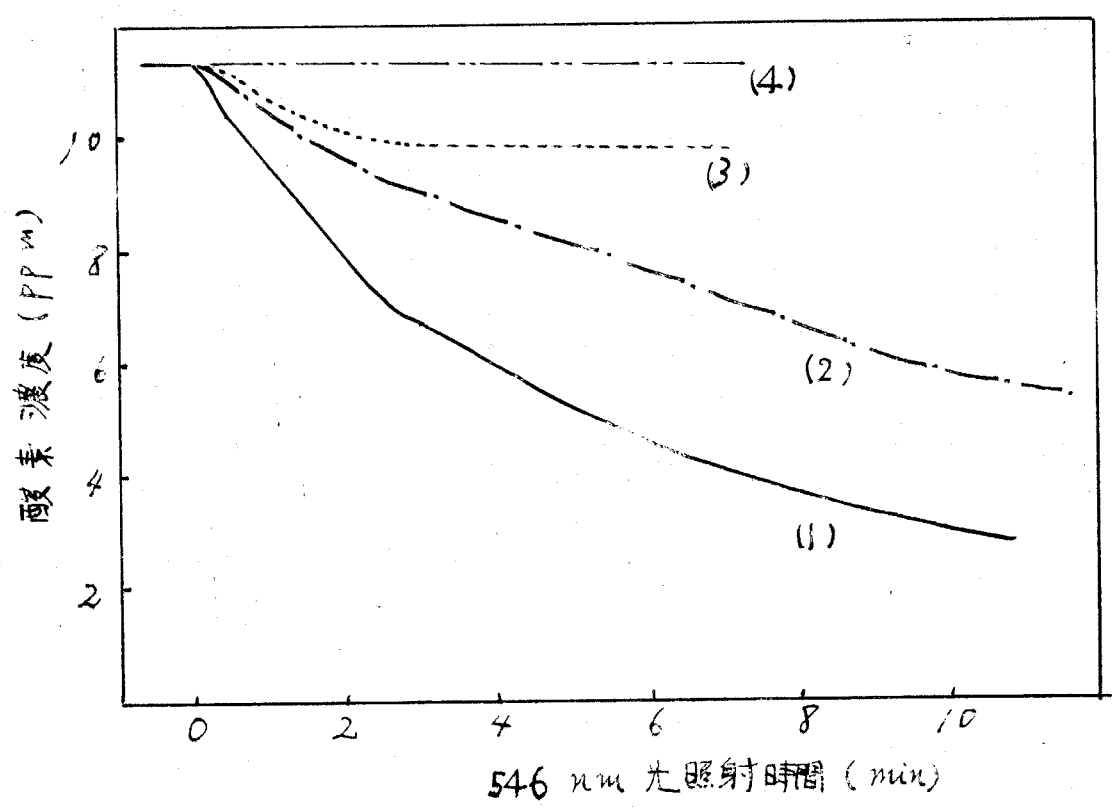


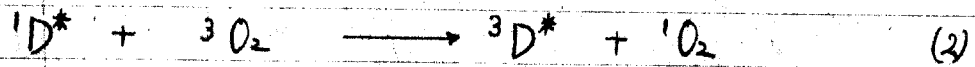
图6-9 HMTc による酸素の消費

- (1) $[HMTc]_{ini} = 1.0 \times 10^{-3} M$,
 - (2), $[HMTc]_{ini} = 1.0 \times 10^{-3} M$, $[DABCO] = 3.4 \times 10^{-2} M$
 - (3) $[HMTc]_{ini} = 4.0 \times 10^{-4} M$.
 - (4) $[DABCO] = 1.0 \times 10^{-1} M$
- $9.2 \times 10^{-6} M$ [Rose bengal] 工 71-11 洛 煤

光酸化反応において 遅延剤として作用することを示唆している。これは一重項酸素と HMT
C の付加反応において DABCO が一重項酸素の失活剤 (quencher) であることと
矛盾しない。

6-4 考察

DABCO, TME, β-カロテンの存在下では HMTc の分解量子収率は減少する事実と
色素増感分解反応において HMTc による酸素の消費が認められることから HMTc の色素増感
分解は 光反応で生成した励起一重項酸素による HMTc の光酸化反応であることがわかった。
ここで一重項酸素の生成過程を考えてみる。HMTc の増感分解量子収率は励起された
色素のエネルギーがどんな状態(一重項エネルギーあるいは三重項エネルギー)にせよそのエネルギー
の酸素への移動効率に大きく影響される。このエネルギー移動に関する色素の電子状態を
直接知ることはできないが スピン保存則から 三重項-三重項 エネルギー移動 (T-T transfer)
(2) あるいは 三重項-三重項 消滅過程 (T-T annihilation) (3) のいずれかが一重項
酸素の生成過程として考えられる。



${}^1D^*$: 色素の励起一重項状態.

3O_2 : 酸素の基底状態.

${}^3D^*$: 色素の励起三重項状態.

1O_2 : 酸素の励起一重項状態.

1D : 色素の基底状態.

残念ながら ロズベンガル や 4Pジン色素の三重項状態のエネルギーは 正確にはまだ知られて

いないが エオシンの場合 (三重項エネルギー $E_T = 43 \text{ kcal/mol}$) や クリスタルバイオレット,

その他のフルオレイン色素誘導体の場合で 励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギー差 (ΔE_{ST})

が 10 kcal の小さいと類推し 一重項酸素 (Δ 状態のエネルギー 22.5 kcal)

の生成過程として T-T annihilation が もともとの HMTc にお 色素の光の

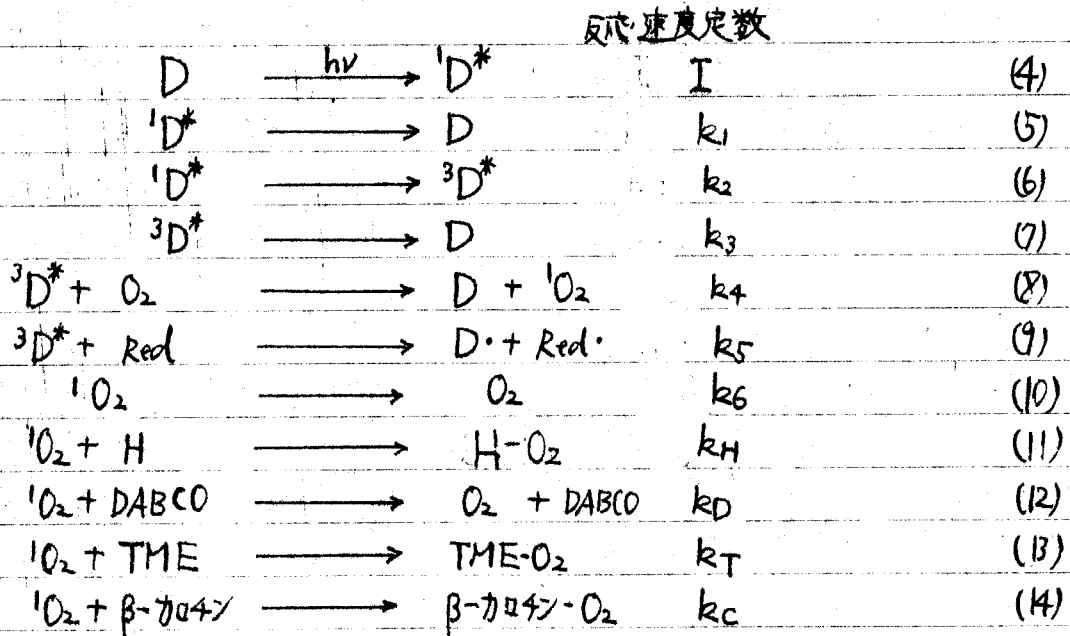
消光が認められないこと、三重項色素と反応して ^等 放射ラジカルを生成するアリルチオ尿素の存在により

量子収率が減少すること、HMTc にお 色素の光退色が認められないことと合わせて

HMTc の色素増感分解は 色素の励起三重項状態と酸素との T-T annihilation

反応により生じた一重項酸素による HMTc の酸化反応であると推定された。

以上の考察から 次のような増感スキームが考えられる。



(8): T-T annihilation 過程

(9): 励起三重項色素とアリルチオ尿素、2,3-ジペンチルチオ尿素などの還元剤との反応過程

(10): 励起一重項酸素の失活過程

(11): 励起一重項酸素と HMTc との反応過程

アリルチオ尿素の還元剤が存在しない条件下で HMTc の分解量子収率 (η) は定数

能法を用いて 次のように求められる。

$$\eta = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot \frac{k_4 [O_2]}{k_3 + k_4 [O_2]} \cdot \frac{k_H [H]}{k_6 + k_D [D] + k_H [H]} \quad (15)$$

$$\frac{k_2}{k_1 + k_2} = \alpha, \quad \frac{k_4 [O_2]}{k_3 + k_4 [O_2]} = \beta \quad (16)$$

(但し k_a は DABCO, TME, β -カロチンのような一重項酸素の quencher が存在したときの quencher と一重項酸素との速度定数である)

もし一重項酸素の quencher が存在しないとすそのときの量子収率を η_0 とすると

$$\eta_0 = \alpha \cdot \beta \cdot \frac{k_H [H]}{k_6 + k_H [H]} \quad (17)$$

$$\frac{\eta_0}{\eta} = 1 + \frac{k_Q [Q]}{k_6 + k_H [H]} \quad (18)$$

がえられる。

(18) 式より 図66~8 において明らかにおに η_0/η と Quencher の間に成立する 1次関係

の勾配は $k_Q / (k_6 + k_H [H])$ を表わす。C.S. Footeらは β -カロチンの色素増感

6)

酸素化反応の研究において $k_6 = 10^4 \text{ sec}^{-1}$, $k_a = k_c = 5.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ をしている。

図68の勾配の値 ($7.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$) より $k_H = 1.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ をえら。

k_H の値を用いて 図66,7 の勾配の値 ($5.8, 2.7 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$) より $k_D = 5.1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$,

$k_T = 1.6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ がえられる。以上の結果を表6-2 にまとめた。

表6-2

Quencher	HMTC 初濃度	$k_Q / (k_6 + k_H [H])$	$k_Q (\times M \text{ sec})$	$k_H (\times M \text{ sec})$
DABCO	$4.48 \times 10^{-4} \text{ M}$	$5.8 \times 10 \text{ M}^{-1}$	5.3×10^6	} 1.5×10^8
TME	$2.80 \times 10^{-4} \text{ M}$	$2.7 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$	1.6×10^7	
β -カロチン	$3.35 \times 10^{-4} \text{ M}$	$7.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$	5.0×10^9	

HMTC における 溶存酸素消費曲線 (図69) において 酸素消費速度を 光照射初期に

みられる 直線部分の勾配 (ppm/min) で表わすならば, HMTC 初濃度を一定にして 酸素

消費速度を DABCO 濃度 についてプロットすると 図610 に示すおに 双曲線状の曲線

をえら。酸素消費速度を 前述のスキームから求める。わかり易くするため 酸素の反応過程

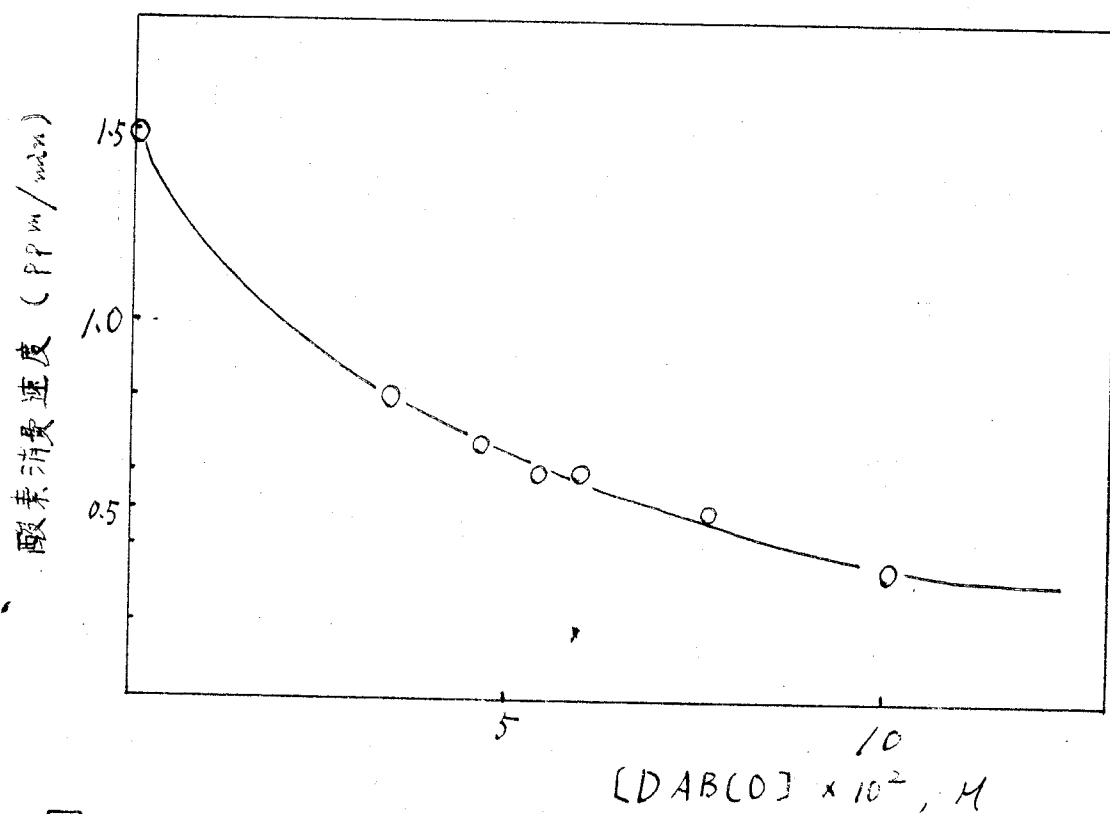


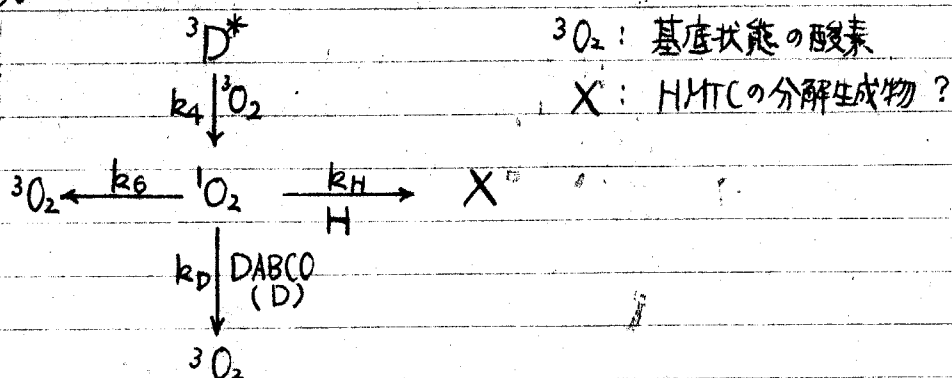
図 6-10 酸素消費速度に対す DABCO の効果

$$[\text{HMT}]_{\text{ini}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Rose Bengal}] = 9.2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

エトール溶液

たけを 下図に示す。



$$-\frac{d[{}^3O_2]}{dt} = k_4 [{}^3D^*][{}^3O_2] - k_D [{}^1O_2][D] - k_6 [{}^1O_2] \quad (19)$$

定常状態法を用いて

$$[{}^1O_2] = \frac{k_4 [{}^3O_2][{}^3D^*]}{k_6 + k_H[H] + k_D[D]} \quad (20)$$

$$k_4 [{}^3O_2][{}^3D^*] \approx dI \quad (21)$$

($k_4 = 3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ から $k_4 [{}^3O_2] \gg k_3$ と仮定して)

とえよ。

(19)(20)(21)式より

$$-\frac{d[{}^3O_2]}{dt} = dI \frac{k_H[H]}{k_6 + k_H[H] + k_D[D]} \quad (22)$$

変形して

$$1 / -\frac{d[{}^3O_2]}{dt} = \frac{1}{dI} \left(1 + \frac{k_6}{k_H[H]} + \frac{k_D}{k_H[H]} [D] \right) \quad (23)$$

図6-10から $1 / -\frac{d[{}^3O_2]}{dt}$ を求め DABCO濃度 ($[D]$) についてプロットすると 図6-11に示すような

直線がえられ これは (23)式によく一致し 勾配として $6.4 \times 10^5 \text{ min} \cdot \text{M}^{-2}$ をえた。

実験範囲で $\alpha \approx 1$, $I \approx 4 \sim 5 \times 10^5 \text{ E/l} \cdot \text{min}$, $[H] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $k_6 = 10^9 \text{ sec}^{-1}$

表2で求めたおに $k_D = 5.3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ を用いて $k_H = 1.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ がえられ、この

値は DABCOなどの一重項酸素の quencherの存在下で HMTCの分解量子収率の結果から求めた

k_H の値とよく一致する。

(23)式は HMTC濃度の逆数と酸素消費速度の逆数の間に1次関係が成立することを

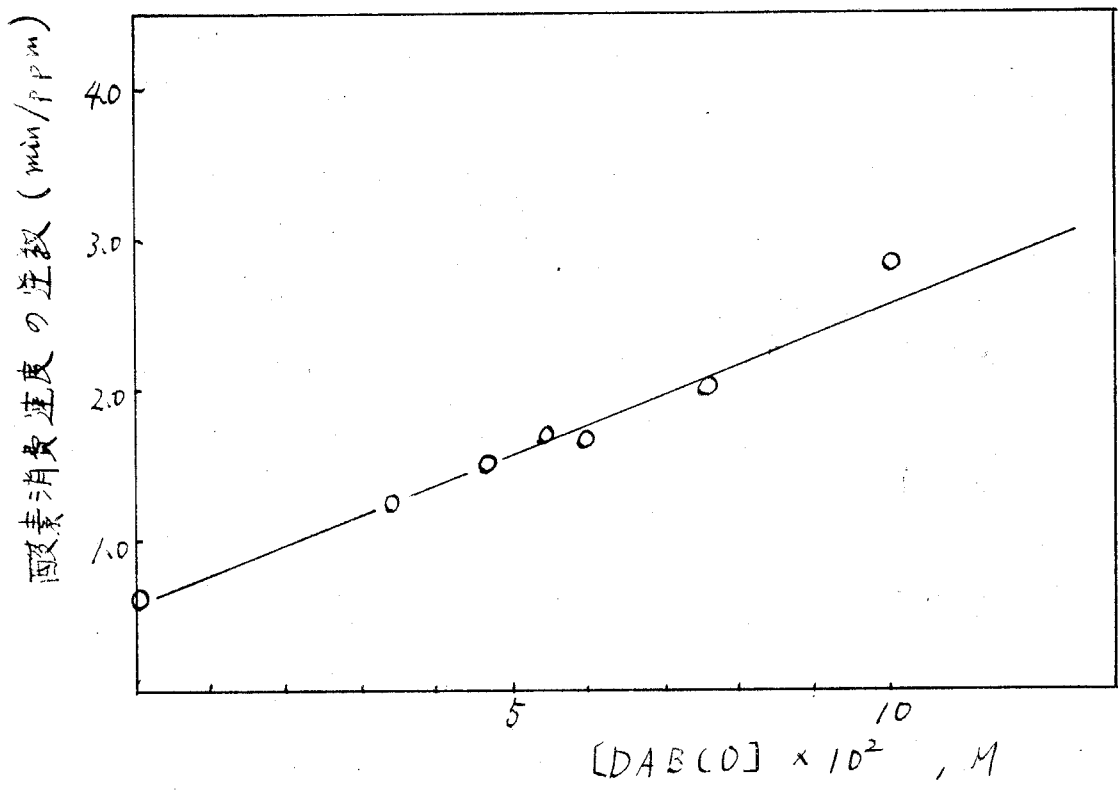


図6-11 酸素消費速度と DABCO 濃度との関係

$[HMTL]_{ini} = 1.0 \times 10^{-3} M$

$[Rose\ Bengal] = 9.2 \times 10^{-6} M$

エタール溶媒

slope $6.4 \times 10^5 \text{ min } M^{-2}$

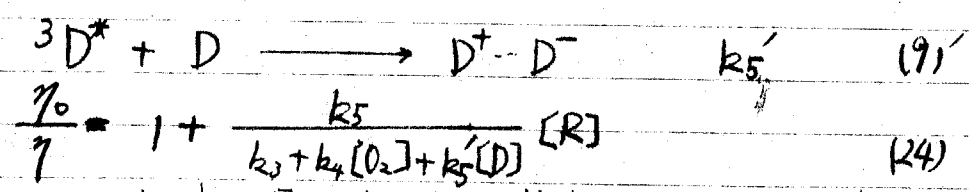
示している。[D]=0 の下での実験結果を図6-12に示す。図6-12は (23)式によく一致し
 勾配として 8.5 min をえた。上記と同様の計算により $k_H = 5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ が
 えられた。

以上 3通りの方法で求めた k_H の値は いづれもよく一致し $k_H = 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ と
 みなされた。

HMTc 分解量子収率の色素濃度依存性 ($10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ M}$) について考察する。チアジン
 色素では色素濃度が大きくなると量子収率は減少したが キサンテン系色素では この様な効果
 は認められなかった。一般に色素濃度が大きいと三重項状態の色素と基底状態の色素が

相互作用して $D^+ \cdots D^-$ を形成する D-D 機構が起こることが知られている。そこでチアジン
 色素濃度依存性が大きいのは キサンテン系色素に比べて D-D 機構が起こり易くその結果
 一重項酸素の生成効率を減少するにおもつと考えている。この推論は 図6-4, 5-4 で

示したアリルチアジンの効果からも示唆される。D-D 機構を示す反応速度定数を k_5' とすれば、



(24)式がえられる。アリルチアジンの量子収率に対する半減濃度はチアジン色素であるメレン
 ガー、キサンテン系色素であるローズベンガルでは 図5-4, 6-4 のそれぞれ 約 10^{-2} M , 10^{-4} M
 でありメレンガルは 10^2 程度大きい値を示す。 k_3, k_4, k_5' の値は両色素においてほぼ同程度と
 仮定すると メレンガルでは量子収率の減少に対する色素濃度依存性が大きいのは k_5' の値がローズ
 ベンガルに比べて大きいことを示す。即ちキサンテン系色素に比べてチアジン色素においては D-D 機構が起こり易いことを示している。

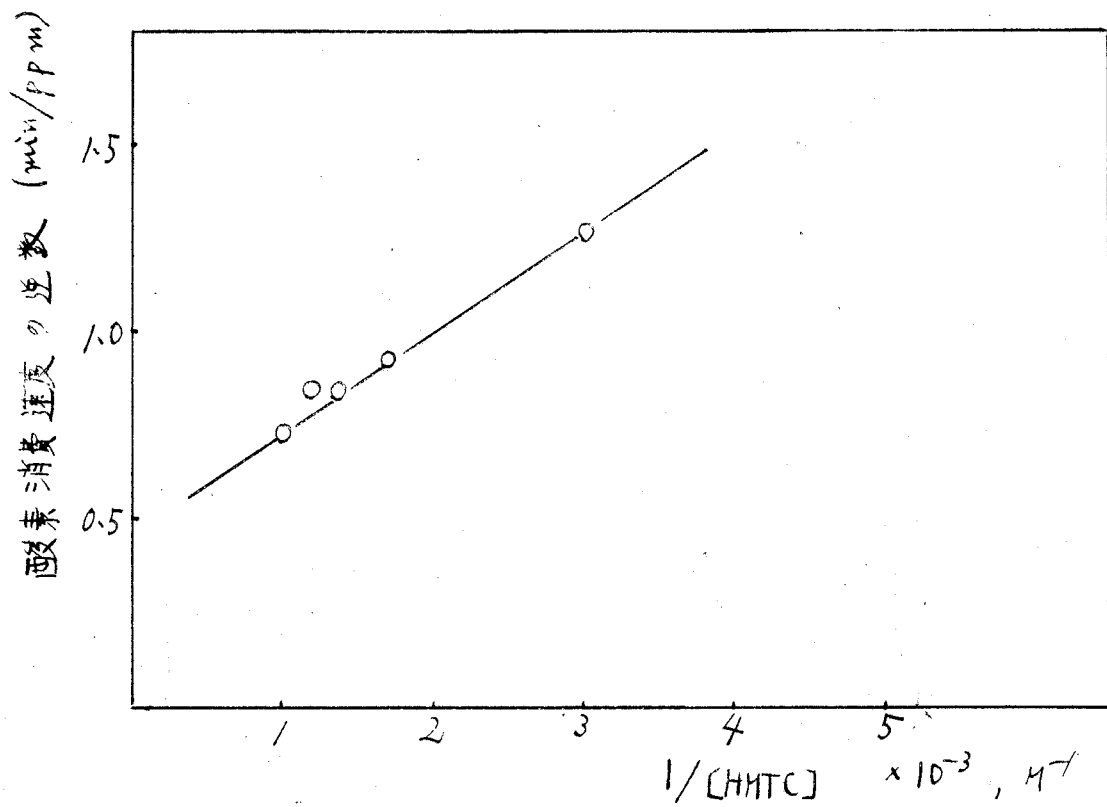


図6-12 酸素消費速度と HMTc 初濃度との関係

[Rose Bengal] = $9.2 \times 10^{-6} M$, エタール溶媒

slope 8.5 min

文献

- 1) T. Ohno, Y. Usui, M. Kaizumi., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38 1022 (1965)
- 2) C. S. H. Chen., *J. Polymer Sci.*, A3, 1807 (1965)
- 3) T. Wilson., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2898 (1966)
- 4) D. R. Kearns, R. A. Hollins, A. V. Khan, R. W. Chambers., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5455 (1967)
- 5) C. Quarris, T. Wilson., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 6527 (1968)
- 6) C. S. Foote, R. W. Denny., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 6233 (1968)
- 7) N. J. Turro, "Molecular Photochemistry," W. A. Benjamin, Inc., New York, N. Y., (1965) p 132
- 8) K. Gallnick, G. O. Schenck., *Pure Appl. Chem.*, 9, 507 (1964)
- 9) 小泉正夫, *日化*, 90, 1 (1969)

第7章 アリールケトン及びアリール炭化水素によるSMTCの増感分解

7-1 緒言

SMTCのアリールケトンによる増感分解について第4章で簡単に述べた。各増感剤につきSMTC濃度の逆数と量子収率の逆数の間に1次関係が成立し、増感作用は増感剤の三重項状態からSMTCへのエネルギー移動(T-T移動)により起こると推定した。しかしながら、ヒラケトンが異常に低い増感作用を示し、同じ三重項エネルギー(E_T)をもつナフタリンは高い増感作用を示した原因について明らかではなかった。本章ではHMTCを用いてアリールケトン、アリール炭化水素による増感作用を調べ、SMTCの増感分解で得られた知見と合わせて増感剤の分子構造上の問題と関連させて増感機構を検討する。

7-2 実験

量子収率の測定、吸収スペクトルの測定は第4章と同様に行った。アリールケトンの精製は第4章で述べた。ベンズアルデヒド、カルバゾール、DABCO、TME、トリフェニルは市販の特級品をそのまま使用した。

7-3 結果

7-3-1 増感分解量子収率とHMTC濃度依存性

第4章で述べたSMTCとの比較のため、溶媒はすべて $2.0 \times 10^{-3} M$ -NaOHを含むエタノールを用い、増感剤の吸収光(アリールケトンのときは 365 nm 、アリール炭化水素のときは 313 nm)に相当する光を照射した。その結果を表7-1に示す。SMTCの場合と同様、アリールケトンのいずれもHMTCを増感分解してフルオレン。ヒラケトンは増感効率が小さく

表7-1 HMTCの増感分解量子収率

増感剤	増感剤濃度(M)	HMTC初濃度(M)	励起光, (nm)	量子収率
アセトフェン	8.0×10^{-2}	5.11×10^{-4}	365	0.045
ベンゾフェン	5.0×10^{-2}	6.26×10^{-4}	365	0.130
カルバゾール	7.5×10^{-3}	4.11×10^{-4}	313	0.067
トリフェレン	5.0×10^{-3}	3.09×10^{-4}	313	0.060
p-クロルベンゾフェン	1.6×10^{-2}	6.14×10^{-4}	365	0.158
アセトフェン	8.0×10^{-3}	1.14×10^{-4}	365	0.014
ナフタリン	7.5×10^{-3}	4.57×10^{-4}	313	0.115
β -アセトサフトン	1.0×10^{-2}	4.11×10^{-4}	365	0.104
フルオレン	3.0×10^{-3}	5.00×10^{-4}	365	0.015
ベンズアルデヒド	8.0×10^{-3}	3.45×10^{-4}	313	0.045
	8.0×10^{-3}	6.53×10^{-4}	313	> 10 a)

a) 溶媒としてエタールのみ, その他の場合はすべて 2.0×10^{-3} NaOH 含むエタール.

ベンゾフェノン、 β -アミノナフテンは高かった。ヘテロ原子の窒素をもつカルバゾール、ベンズアルデヒド、
 トリアセレンも増感作用を示し、トリアセレンの増感効率もナフタリンと同程度とみなされた。
 各増感剤について量子収率の逆数とHMTC濃度の逆数の間に1次関係が成立するが、
 ベンゾフェノン、ベンズアルデヒド、ナフタリンの場合を図7-1に示した。表7-1と図7-1と合
 せて各増感剤の増感効率の順序はSMTCの場合に求められたものと対応していると推定
 される。中性溶液(エタノールのみ)でベンズアルデヒドはまわめて高い量子収率(>10)を
 示すがアルカリ雰囲気下では低い。一般にSMTC、HMTCは酸性雰囲気の下では
 1) 暗所で容易に分解されて二硫化炭素と対心するアミンを生成する。溶存酸素存在の下で
 2) ベンズアルデヒドは光照射により自動酸化されて(連鎖反応を伴って)安息香酸を生ずる。
 従って中性溶液でのベンズアルデヒドの増感効率の高さは連鎖反応による安息香酸生成
 の結果酸性雰囲気となるためと考えられる。ベンゾフェノンの増感効率は溶存酸素の
 存在の有無にはほとんど影響されない(図7-1)。しかしながらその他のアリールケトンを用いたとき
 溶存酸素を除去した系においてはHMTCの分解量をフラット化法において測定できなかった。
 アリールケトンの多くはHMTCの吸収域(250~300 nm)に大きな吸収係数をもつ吸収を示す。
 アリールケトンの $n-\pi^*$ 遷移に基づく吸収を励起するには増感剤濃度を大きく(10^{-3} ~ 10^{-2} M)
 する必要がある。従ってHMTCの吸収は増感剤のそれに隠れてしまいHMTCの増感分解
 量をHMTCの吸収スペクトル変化から求めることはできなかった。そこで250~300 nm域に
 比較的小さな吸収をもつヒラケトンを用いて365 nm励起光によるHMTCの吸収スペクトル
 の変化を調べた。溶存酸素を除去した系を図7-2に示す。図7-2は溶存酸素除去した系に

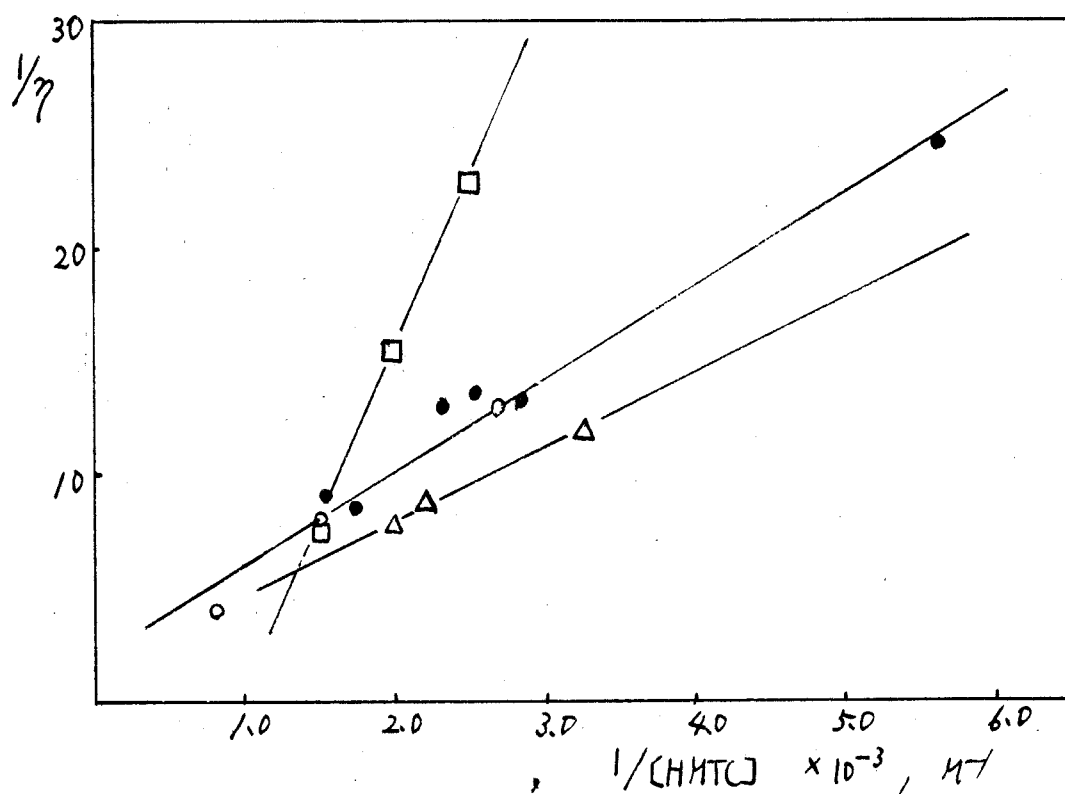


図7-1 量子収率の HHTC 濃度依存性

ベンゾフェノン (\circ, \bullet) $5.0 \times 10^{-2} M$, \bullet は 溶存酸素除去したときの値
 ナフタリン (Δ) $7.5 \times 10^{-3} M$
 ベンゾアルデヒド (\square) $8.0 \times 10^{-3} M$
 $2.0 \times 10^{-3} M$ NaOH - エタノール 溶液

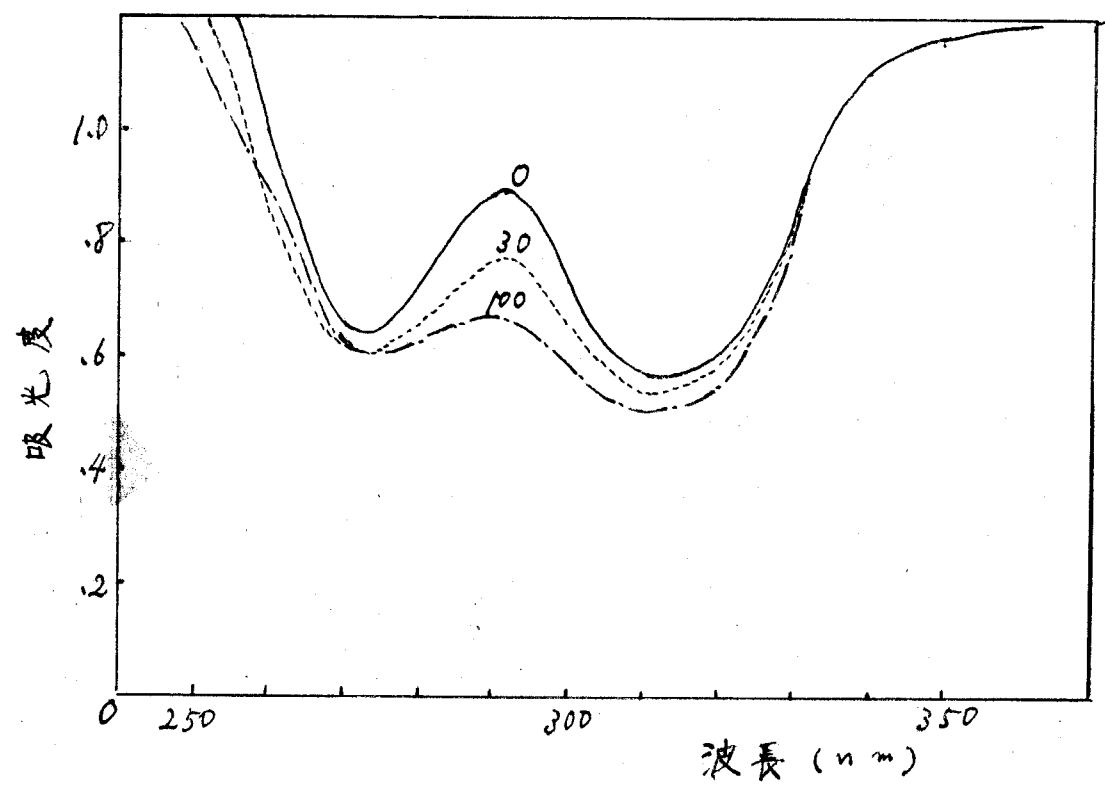


図7-2 溶存酸素除去した系でのミチラーケトンに於ける増感

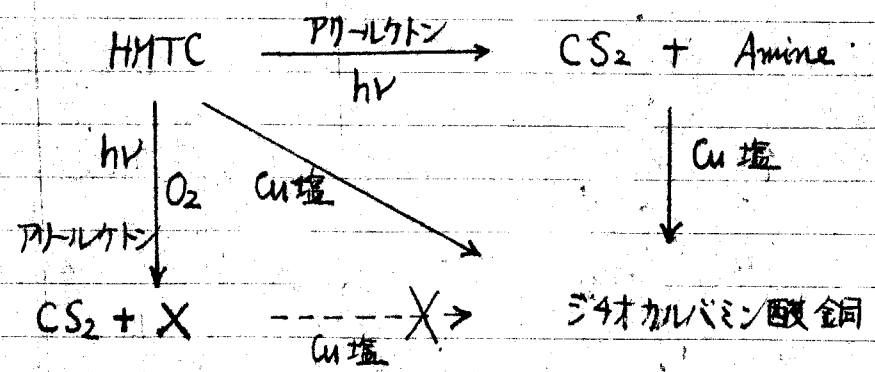
[ミチラーケトン] $5 \times 10^{-5} M$

[HMTL] $6 \times 10^{-5} M$

数字(図中)は 365 nm 照射時間 (min)

おいても HMTc が増感分解されることを示している。ここでベンゾフェノン以外のアリールケトン
 を増感剤としたとき酢酸銅による残存 HMTc の銅キレート法による光分解前後の
 HMTc 量を求める方法が溶存酸素を除去した系において不適当である原因を考察する。

第3.4章で述べたように SMTC, HMTc は UV 光により直接光分解されて二硫化炭素と
 アミン誘導体³⁾を生成しこの反応は溶存酸素の有無に影響されなかった。一般に二硫化
 炭素と第1, 2級アミンの共存下へ酢酸銅の誘導金属塩を加えるとジチオカルバミン酸キレート
 3) 錯体が生成することが知られている。もしアリールケトンによる増感分解により二硫化炭素とアミン
 (第1級あるいは第2級アミン)が生成されるならば光分解した HMTc 量はキレート法による
 判別できない。溶存酸素存在下でキレート法による増感分解された HMTc 量の定量がま
 るのは分解時に生成するアミン不安定中間体(アミンアオン?)がただちに酸素と結合
 してしまい二硫化炭素が共存しても銅酢酸銅と反応してキレート生成反応に関与しない
 ことによるものであろう。以上の考察を下図にまとめた。



X: 二硫化炭素と銅塩との共存下でもキレート形成しないアミン誘導体

溶存酸素を除去した系でベンゾフェノンを増感剤としたとき、キレート法による増感分解した

HMTCの定量ができるのは奇妙に思える。これはベンゾフェノンの $\pi-\pi^*$ 三重項状態は
 4)
 各種アミンにお容易に遷えられてヒノコルを生成する事実よりベンゾフェノンの励起状態が
 溶存酸素と同様、増感分解時に生成されたアミン不抜中間体? と反応してむしろ
 生成に関与するアミンが生成されないことによるものと考えられるが明確なことは不明である。

溶存酸素除去した系においてアリール炭化水素によるHMTCの増感分解が起こるかど
 を次のために調べた。アリール炭化水素はアリールケトンと異なり水にはほとんど溶解しな
 い。一方HMTCは水にまわってよく溶解する。そこで $2.0 \times 10^{-3} M$ -NaOHを含むエタール
 溶液として、HMTC、ナフタリンを含む溶存酸素を除去した試料4mlを313nm励起光
 で長時間照射(酸素が存在するとHMTCのほとんどが分解する程度)後減圧下でエタール
 などの溶媒を蒸発させてから4mlの水を加えてえた水溶液の吸収スペクトルを調べた。

照射前の試料及び溶存酸素存在下で光照射した溶液についても同様の操作を行いそれぞれ
 の吸収スペクトルを求め比較した。その結果を図6-3に示した。図6-3には比較のためナフタリン
 励
 を含まないHMTC溶液について、254nm励起光による直接光分解を示す吸収スペクトルを示して
 ある。溶存酸素が除去された系においてナフタリンの吸収光である313nm光を照射しても
 HMTCの分解を示す300~330nm域の吸光度の増加が全くみられないことから
 ナフタリンの増感作用はほとんどないものと考えられた。アリール炭化水素はアリールケトンや
 カルバゾール、アルデヒドと異なり $\pi-\pi^*$ 励起状態をもたないことと合わせてHMTC増感分
 解反応においてナフタリンのよなアリール炭化水素とベンゾフェノンで代表されるアリール
 ケトンによる増感機構は異なることが以上の結果から示唆された。

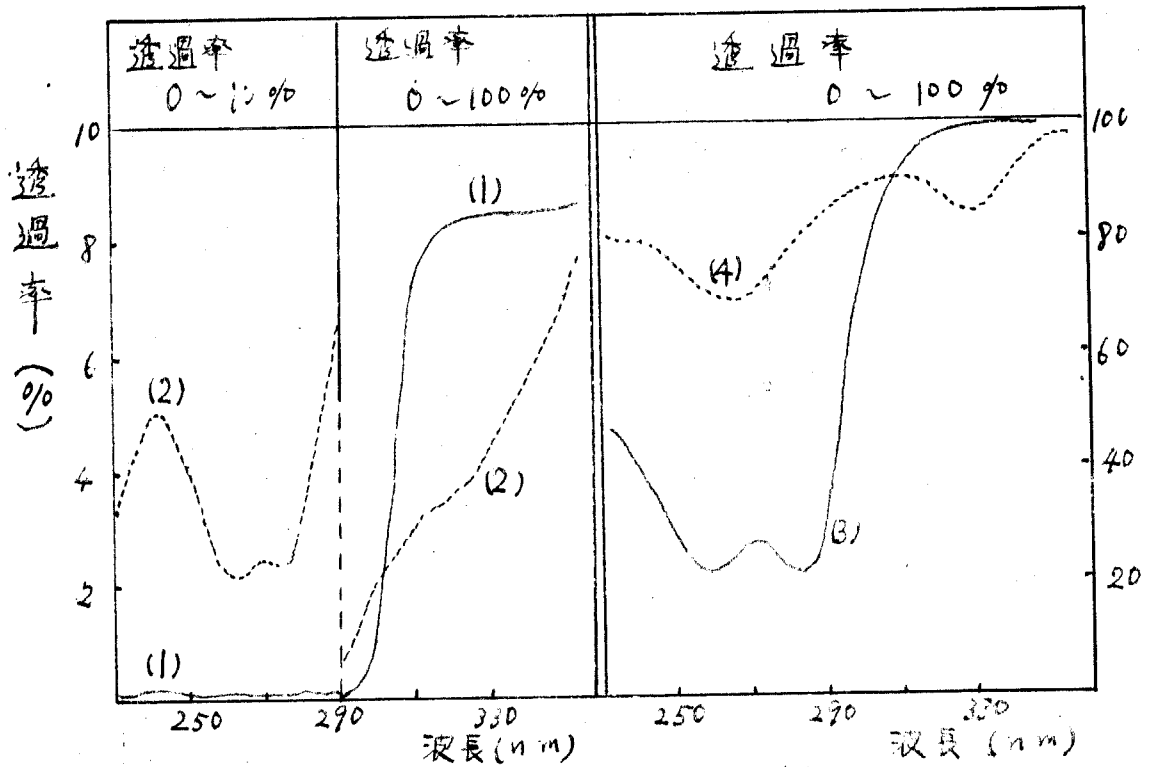


図7-3 ナフタリンによる増感分解の可能性の有無。

(1) 313 nm 光照射前, 及び 45分照射後 (溶存酸素除去)

(2) 313 nm 光照射後 (溶存酸素存在下)

$[ナフタリン] = 7.5 \times 10^{-3} M$, $[HMTC]_{ini} = 8 \times 10^{-4} M$
 (溶媒 $2 \times 10^{-3} M NaOH$ -エタノールと $2 \times 10^{-3} M NaOH$ -水 に おいた)

(3) $[HMTC]_{ini} = 4 \times 10^{-5} M$ } 水溶液 (pH 10)

(4) (3) を 254 nm 光照射

7-3-2 ケイ光の消光 (quenching)

アリールケトンがエタール中では常温で全くケイ光が認められないが、ナフタリン、トリフェニレンは 335nm, 365nm にそれぞれ最大をむケイ光を発生し このケイ光は HMTC, DABCO により消光された。水酸化ナトリウム及び TME は消光作用を示さなかった。HMTC, DABCO において ナフタリン、トリフェニレンのケイ光は Stern-Volmer の式に従って消光された (図74, 5)。図74, 5には半減濃度も示してある。

7-3-3 DABCO, TME の影響

溶存酸素を除去した系において、アリール炭化水素を増感剤として用いたとき、

アリールケトンの場合と異なり HMTC の分解がほとんど認められなかったことから、アリール炭化水素による増感反応では酸素が重要な役割をていることが推定される。色素による HMTC の増感分解においては酸素の存在は必須であり増感は一重項酸素と HMTC との反応によって起るものと推定された (前章)。もしアリール炭化水素による増感が色素増感の場合と同じく一重項酸素を経て起るならば第6章で示した様に DABCO や TME の存在は量子収率と同じ程度 (色素増感の場合) 減少させる筈である。

溶存酸素存在下で ナフタリン、ベンゾフェノン、β-アセトナフトンを増感剤として用いた場合、量子収率に対する DABCO, TME の効果を表2~4 にまとめた。

ベンゾフェノン、β-アセトナフトンでは DABCO, TME の影響は小さいがナフタリンでは大きく、量子収率の大きな低下が認められた。ナフタリンについて DABCO, TME 添加しないときの量子収率 (%) と添加したときのそれ (%) との比と Quencher (DABCO および TME) 濃度をそれぞれ縦、横軸にプロットすると両者の間に1次の関係式が成立した (図76)。

	DABCO	HHTC	O ₂
半減濃度	$2.0 \times 10^{-2} M$	$2.7 \times 10^{-4} M$	0.42 M

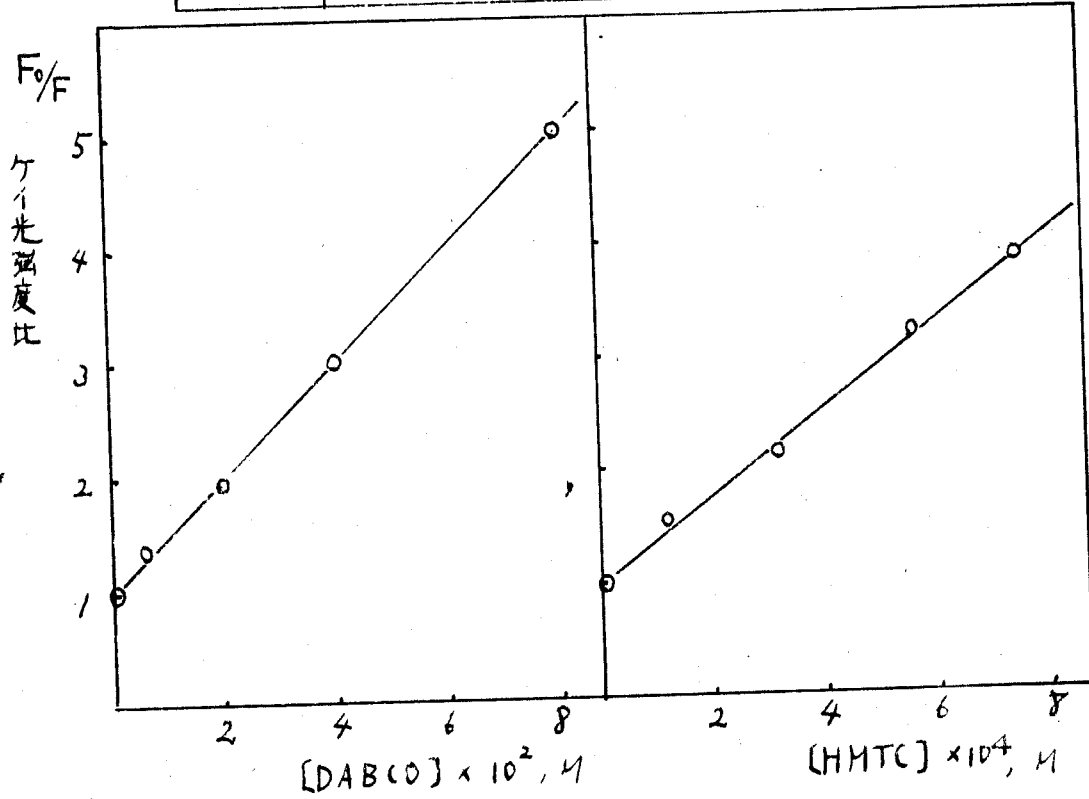


図7-4 ナフタリンのケイ光の消光

F₀: Quencher存在しないときの335nmケイ光強度
 310nm励起光 [ナフタリン] = $6.2 \times 10^{-4} M$
 エタール溶液

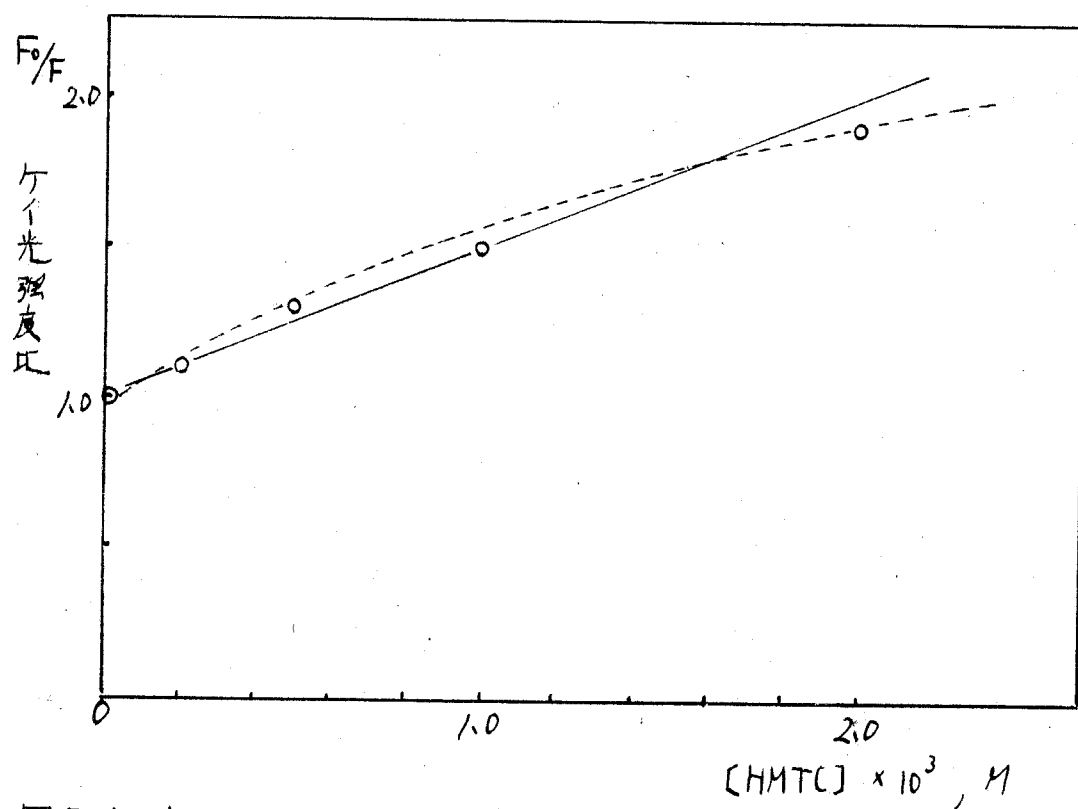


図7-5 トリフェニールのケイ光の消光

$$[\text{トリフェニール}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

320 nm 励起光, 365 nm 測定光

半減濃度 $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$

表7-2 T7911Nによる増感分解に対する DABCO, THE の効果

増感剤濃度	添加剤	添加剤濃度	HMTc 初濃度	量子収率
7.5×10^{-3}	DABCO	0	4.14×10^{-4}	0.109
		8×10^{-3}		0.054
		1.2×10^{-2}		0.034
		1.6×10^{-2}		0.026
		3.2×10^{-2}		0.016
		0		0.136
6.2×10^{-3}	THE	0	3.86×10^{-4}	0.100
		1.6×10^{-3}		0.091
		3.2×10^{-3}		0.090
		4.8×10^{-3}		0.068
		6.4×10^{-3}		0.058
		8.0×10^{-3}		

励起光 313 nm

 2.0×10^{-3} M - NaOH エタノール溶液

表7-3 ベンゾフェノンに増感分解に対する DABCO の効果

DABCO 濃度 M	量子収率	ベンゾフェノン濃度 M
0	0.099	} 5.0×10^{-2}
8×10^{-3}	0.097	
3.2×10^{-2}	0.100	
4.0×10^{-2}	0.101	
8.8×10^{-2}	0.110	

$$[HMT]_{crit} = 4.3 \times 10^{-4} M$$

励起光 365 nm

$2.0 \times 10^{-3} M$ -NaOH-エタノール溶液

表7-4 β -アミノナフタリンによる増感分解に対する DABCO, TME の効果

β -アミノナフタリン濃度 M	添加剤	添加剤濃度 M	HMTc初濃度 M	量子収率		
1.0×10^{-2}	DABCO	0	4.30×10^{-4}	0.109		
		8×10^{-3}		0.105		
		1.6×10^{-2}		0.097		
		2.4×10^{-2}		0.079		
		3.2×10^{-2}		0.069		
		$> 10^{-1}$		0.069		
		0	3.55×10^{-4}	0.093		
		4.0×10^{-2}		0.072		
		8.0×10^{-3}	TME	0	6.5×10^{-4}	0.160
				8×10^{-3}		0.148
3.2×10^{-2}	0.132					
5.6×10^{-2}	0.130					
8.0×10^{-2}	0.124					

励起光 365 nm

$2.0 \times 10^{-3} M$ NaOH-EG-IV 溶媒

	DABCO	TME
slope	$1.8 \times 10^2 M^{-1}$	$1.8 \times 10^2 M^{-1}$

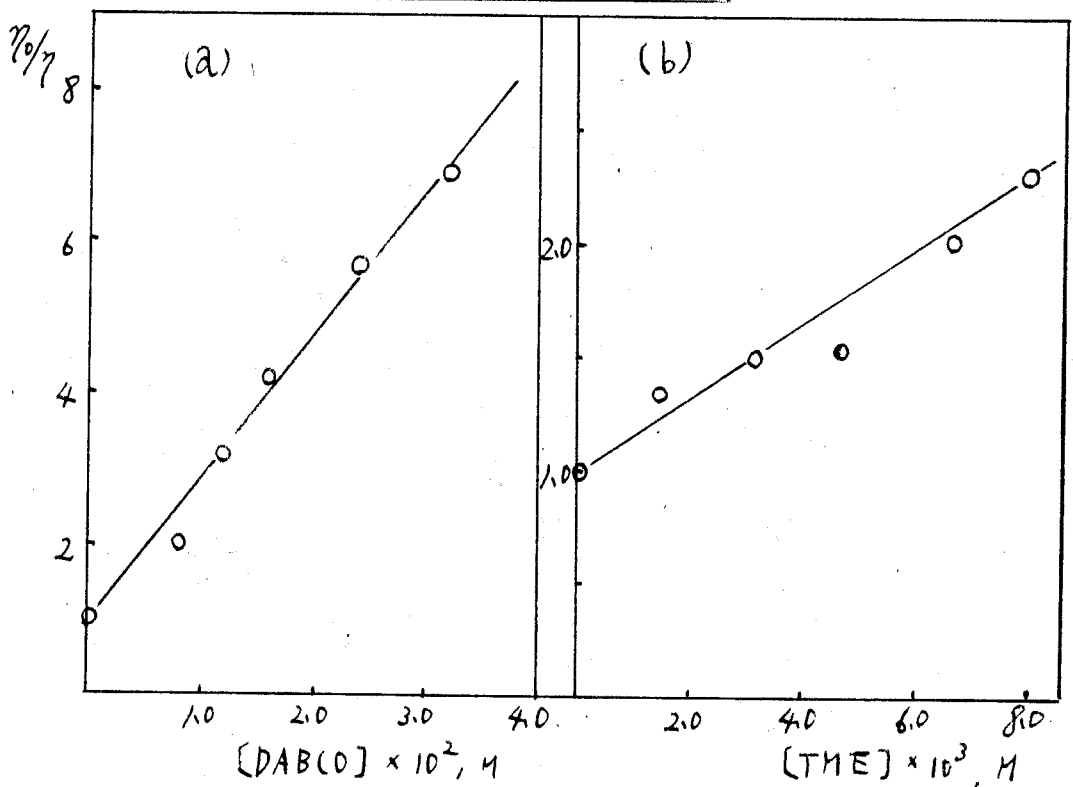


図7-6 ナフタリンに対する増減分解量子収率と添加剤濃度の関係

(a) [ナフタリン] = $7.5 \times 10^{-3} M$, [HMTQ]₀ = $4.1 \times 10^{-4} M$

(b) [ナフタリン] = $6.2 \times 10^{-3} M$, [HMTQ]₀ = $3.9 \times 10^{-4} M$

$2.0 \times 10^{-3} M$ NaOH-エタノール 溶液,
313 nm 励起光

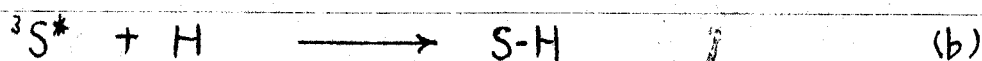
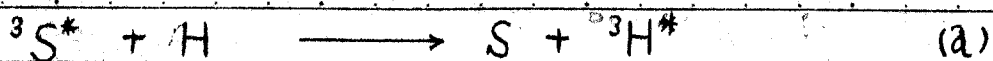
あつ。計算結果を表75にまとめた。

表7-5

Quencher	HMTC初濃度	$k_2/k_6 + k_H [H]$	$k_2 (M \cdot sec)$	$k_H (M \cdot sec)$
DABCO	4.1×10^{-4}	$1.8 \times 10^2 M^{-1}$	5.3×10^6	5×10^7
TME	3.9×10^{-4}	$1.8 \times 10^2 M^{-1}$	1.6×10^7	2×10^8

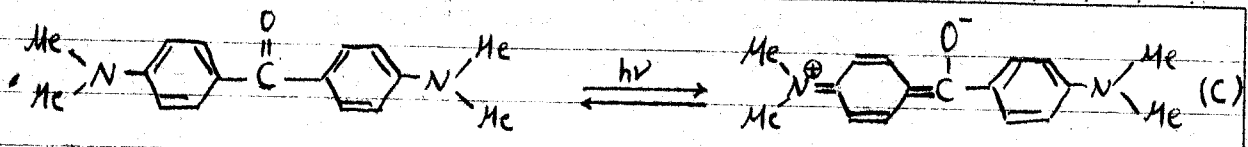
k_H の値は第6章で求めたそれと一致し、アリール炭化水素にお増感分解は励起一重項酸素とHMTCとの反応とみるしい。表75で示したDABCOおえた k_H の値が若干小さいのはDABCOがナフタリンの蛍光を消滅することから単に一重項酸素のみのquencherとして作用しないことによるものと考えられる。アリールケトンにお増感分解では一重項酸素が関与する可能性がまわめて小さいことは β -ピロニウムを増感剤としてTMEの効果を検討した表4のデータからも示された。すなわち(18)式に従うものと仮定して $\eta_0/\eta \sim [TME]$ 直線の勾配として $3 \times 10^9 M^{-1}$ をえがこれを用いて k_H を求めると $k_H = 9 \times 10^9 M^{-1} \cdot sec^{-1}$ となる。これはナフタリン色素増感でえられた値と比べて2桁位大きいことからアリールケトンにお増感分解はアリール炭化水素と異なり一重項酸素とHMTCとの反応を経て起るとは考え難い。

SMTCの増感分解と同様に、HMTCは α -ピロニウム、 β -ピロニウム、フルオレンにおても増感されることから第4章でベンゾアリンを用いてSMTCの増感機構を考察したようにアリールケトンにお増感は励起三重項状態(アリールケトンの)とHMTCとの相互作用によて起ると考えられる。アリールケトンの励起三重項状態とHMTCの反応過程としてはエネルギー移動と付加反応の2通りが考えられる。



${}^3S^*$: 増感剤の励起三重項状態. H: HMTc

アリールケトンの付加反応は一般に増感剤であるアリールケトンの励起三重項エネルギー (E_T) が付加される物質の E_T より小さいと生ずる。例えばノルボルネンの光2量化反応は
5) アセトフェン ($E_T=74$) により増感されるがベンゾフェン ($E_T=69$) では付加する。さらに
トリメチエチレンの様な高い E_T をもつものに対してはアセトフェン (量子収率 0.10), ベンゾフェ
6) 7) ン (量子収率 0.50) のいずれも付加反応するが β -アセトケトン ($E_T=57$) は付加は
いことが知られている。一般に付加反応をするアリールケトンは光還元され易いと考えられる
ことと強い水素ドナー (例えばトリブチル錫酸) を含む溶媒中以外では光還元されない
8) ミヒラケトン, β -アセトケトン, フルオロン により HMTc の光分解反応が増感されることから
アリールケトンの光付加反応は難しい。従ってアリールケトンによる増感ではアリール炭化水素
のそれと異なることと合わせてアリールケトンの $n-\pi^*$ 三重項エネルギーの HMTc への
移動 (T-T 移動) によるものと考えられる。カルバゾール, マンズアルデヒドによる増感
もそれらが $n-\pi^*$ 励起状態をとりうることから T-T 移動によるものであろう。
高い E_T をもつミヒラケトンの増感効率が低いのはその三重項が窒素上の電子と相互作用
9) をおこしてイオン対あるいは電荷移動錯体を形成してほろことと示唆しているわけである。すなわち
T-T 移動のとき推定される拡散速度より速い分子内電子移動によってエネルギーを下げ分子を
安定化してしまふ。その式を下式に示す (C)。



p-位に電子供与性の基をもつ p-p'-ジメチルベンゾフェノン¹⁰⁾の増感効率が悪い(第4章)ことや p-ヒドロキシベンゾフェノンが増感作用を示さなかったのも (ヒラケトンの場合に教えたことと同じ原因)によるものと考えている。

Porter¹⁰⁾は増感剤の E_T が アセタールの E_T に 近いと云 (5 kcal 内), エネルギー移動確率は小さくなることを報告している。SMTc の増感分解において増感効率は β-アミノカト¹¹⁾ン (E_T=59) > 2-ナフチルフェニルケトン (E_T=58) > フルオレン¹¹⁾ (E_T=53) の順に小さくなることから SMTc の E_T は 50 kcal 程度と推定される。これは HMTc にも適当と思われる。

文献

- 1) D.G. Clarke et al, *Anal. Chem.*, 23, 1842 (1951)
- 2) L.F. Fieser and M. Fieser, "Advanced organic chemistry," Pub. Reinhold Manzen (1962) p. 837
- 3) F. アイゲル著 野村祐次郎訳, "有機ハロゲン分析" 共立出版 (1958) p. 257
- 4) S.G. Cohen, H.M. Chao, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 165, (1968)
- 5) H.D. Scharf, F. Korte, *Tetrahedron Letters*, 821 (1963)
- 6) D.R. Arnold, R.L. Hinman, A.H. Glick, *Tetrahedron Letters*, 1425 (1964)
- 7) N.G. Yang et al, *Tetrahedron Letters*, 3657, (1964)
- 8) G.S. Hammond, P.A. Leemakers, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 207 (1962)
- 9) G. Porter, P. Suppan, *Pure Appl. Chem.*, 9, 499 (1964)
- 10) G. Porter, F. Wilkinson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 264, 1 (1961)
- 11) N.J. Turro, "Molecular Photochemistry," W.A. Benjamin, Inc., New York N.Y., (1965) p. 132, 213

第8章 テトラメチルチウムジスルフィド (TMTD) の光化学過程と ジチオカルバメートの光分解及び増感分解過程の電子論的考察

8-1 緒言

前章までアリルケトン、アリール炭化水素、キサンテン系色素、チアジン色素における SMTC、HMTC の増感分解、及び直接光分解について述べた。その結果 増感機構としては三重項エネルギー移動 (T-T 移動) と、一重項酸素の生成 (T-T annihilation) による 2つの機構があることがわかった。すでに一部述べたように増感作用を示すものと同じ骨格構造をもちながら増感剤とならないものもありその原因については明らかでなかった。SMTC を酸化しえられるテトラメチルチウムジスルフィド (TMTD) が光分解され、これは一部のアリルケトンにより増感分解されてそのキレート化能力を失うが色素増感されることが見出された。そこで TMTD の光化学過程とこれまでの知見を合わせてジチオカルバメートの光分解及び増感分解過程についてさらに深く検討した。

8-2 実験

吸収率の測定、吸収スペクトルの測定は前章と同じである。TMTD は市販 (東洋化成) の特級品をそのまま精製することなしに用いた。TMTD の溶液はすべてエタール溶媒を用いた。

8-3 結果

8-3-1 電子スペクトルと紫外線照射による変化

図 8-1 に $10^{-5} M$ TMTD の吸収スペクトルを示した。285 nm 近くに $\epsilon \sim 10,000$

の吸収が認められ、これは 220 nm の短波長域に強い吸収極大をもつとみられる吸収へ続く

波長

その間には極小を示さない。Koch は TMTD の特異な化学反応性から TMTD では

1)

2つの硫黄原子の鎖はますぐな状態であると報告している。それ故 SMTC, HMTC にみられたような

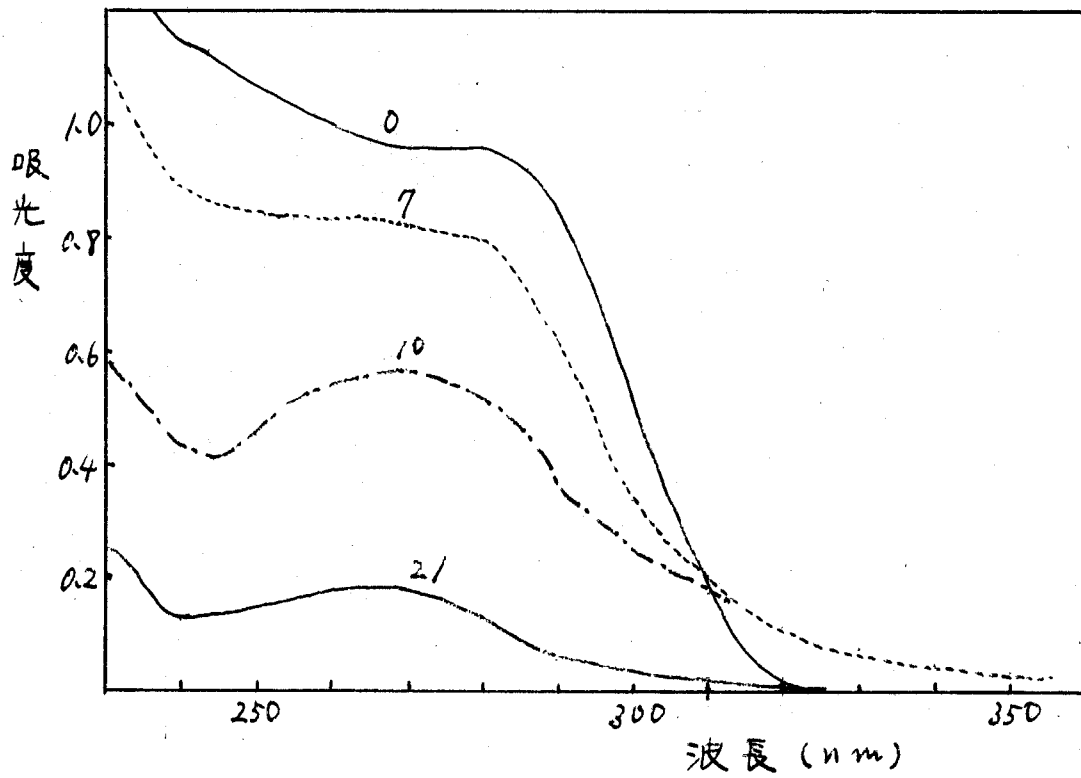


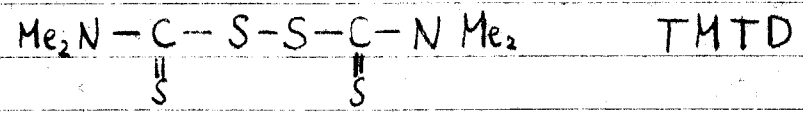
図 8-1 THTD の UV スペクトル

$$[\text{THTD}] \approx 9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

エタノール 溶液

図中の数字は UV 照射時間を示す
(min)

S共役に基づく吸収がみられず、285nm付近の吸収極大は N共役によるものと考へられた。



TMTDは SMTCと異なり室温下でエタール溶液中で安定であった。10⁻⁵M TMTD

溶液に 10cmの距離から紫外線を照射し、その UV吸収スペクトルの変化を調べた結果

を 図8-1 に示した。短時間の照射によりその急速な減少が認められ 270nmに

吸収極大をもつものが生成され、これはさらに光吸収により消失する。UV光照射により

TMTDの消失が起るわけであるが反応生成物については今後検討するが一応分解反応と考へておく。

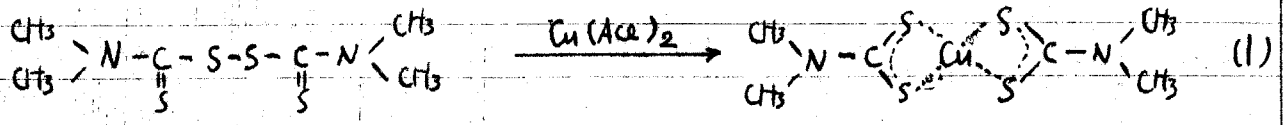
8-3-2 酢酸銅による TMTD の定量

Schäfer は アセトン-水溶液中で TMTD が 硫酸銅 と反応して 黄緑色の溶液を与えること報告している。これは SMTC, HMTC と同様に 銅キレートが生成されると

予想されたので エタール溶液中で SMTC の 酢酸銅 による 銅キレート化法と同じ

方法で TMTD の定量を試みた。もし (1) 式に示すために反応するならば TMTD 濃

度と 銅キレートの吸収スペクトルの 430nm での吸光度をプロットしたときえられる直線



の勾配の値は SMTC のその 2倍となる筈である。TMTD は SMTC に比べて

酢酸銅との反応時間が長いので 充分反応させるため 銅塩を添加後 30分後の溶液について

吸光度測定した。図8-2 は OD₄₃₀ と TMTD 濃度 ([TMTD]) が直線関係を示し

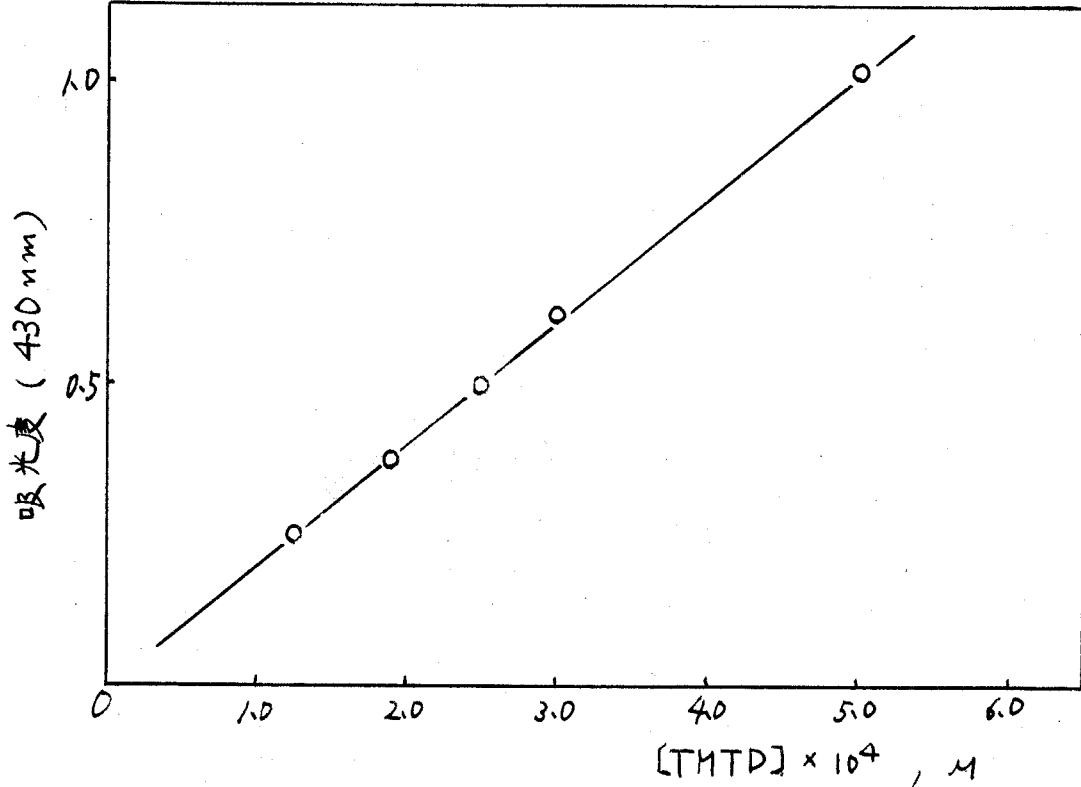


図 8-2 酢酸銅における TMTD の定量
エタール溶媒
slope $2.28 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$

勾配として $2.28 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ を与えている。これは SMTC の場合 ($1.37 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$) の約 2 倍に相当するから エタール中で (1) 式に従って TMTD は銅プレート化されると考えられ TMTD の光分解量の定量が可能であることがわかった。

8-3-3 増感反応と量子収率

TMTD の光化学反応は ベンゾフェノン、アセトフェノン により増感されるが ミヒラーケトン、 β -アセトナフトン、ナフタリン による増感効果はほとんどないことを見出した。表 8-1 にその結果を示す。ベンゾフェノンを増感剤としたとき 量子収率の逆数と TMTD 濃度の逆数をプロットした結果を図 8-3 に示した。ベンゾフェノンの増感効率を表わす 図 8-3 の直線の勾配の逆数は $2.0 \times 10^2 \text{ M}$ で与えられ これは SMTC のそれ ($2.90 \times 10^2 \text{ M}$, 第 4 章) と近い値である。

表 8-1 TMTD の増感反応

増感剤 ($E_{\text{max}}^{\text{local/mol}}$)	増感剤濃度 (M)	TMTD 初濃度 (M)	量子収率
ベンゾフェノン (69)	8.0×10^{-2}	2.0×10^{-4}	0.043
アセトフェノン (74)	8.0×10^{-2}	2.1×10^{-4}	0.053
ミヒラーケトン (61)	$1 \sim 2 \times 10^{-4}$	3.5×10^{-4}	—
β -アセトナフトン (59)	8.0×10^{-3}	2.5×10^{-4}	—
ナフタリン (61)	6.2×10^{-3}	3.0×10^{-4}	—
ローズベンガル (=44)	4.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	—
メチレンブルー (=34)	2.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	—

溶液に酸素存在下で キサンテン系色素、あるいは ~~キサンテン~~色素の吸収光で励起しても これら色素による TMTD の消失反応は みとめられなかった。さらに 過剰の H_2O_2 と NaClO を混合して化学的に合成した 一重項酸素と TMTD を接触させても そのスペクトル変化はみられないことから TMTD は 色素増感作用をうけなことを示している。8-3-1 で示したように TMTD は S 共役

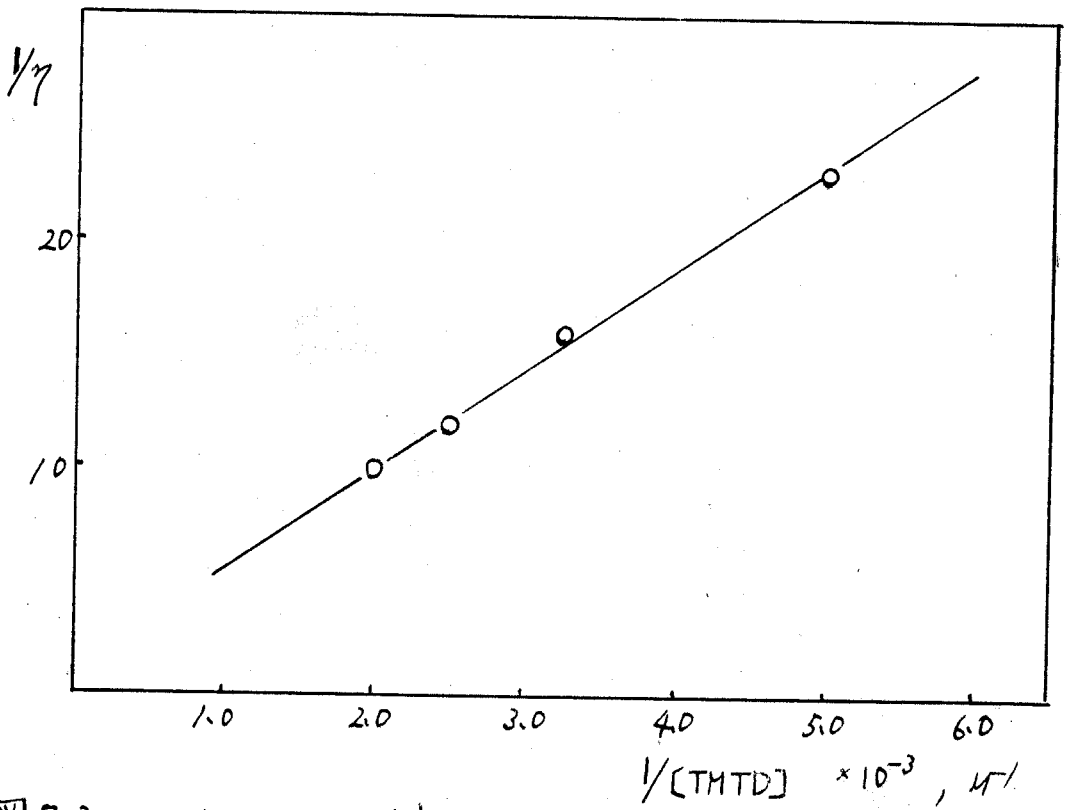


図8-3. ベンゾフェノンによる増感反応の THTD 濃度依存性

[ベンゾフェノン] = $8.0 \times 10^{-2} M$

エタール 溶液

基づく吸収を示すことより SMTC, HMTC の色素増感分解においては一重項状態は

$-C \begin{matrix} \nearrow S \\ \searrow S \end{matrix} \ominus$ グループを攻撃することが推定される。

TMTDを増感するベンゾフェノン、アセトフェンは いずれも高い三重項エネルギーをもつ (それぞれ

$E_T = 69, 74 \text{ kcal/mol}$) ことから増感作用は、励起三重項エネルギー移動を経て起こると

予想される。ベンゾフェノンの増感効率が第4章で示したように SMTCの増感分解における

ベンゾフェノンの増感効率に近いことから増感はベンゾフェノンの励起三重項状態と TMTD

との相互作用によって起こるのであろう。以上のことより TMTDの E_T は ベンゾフェノンとミラー

4)

ケトンのその中間に存在することが推定される。Ponterらの T-T エネルギー移動の考察によ

ればドナーの E_T がアクセプターの E_T に近くなる ($< 5 \text{ kcal}$) としエネルギー移動効率は

低くなるとしている。ベンゾフェノンより高い E_T をもつアセトフェノンの増感効率とベンゾフェ

ノンのそれとは大差ないことが表1からわかる。従って TMTDの E_T がベンゾフェノンの $E_T (=69)$

に近いとは考え難い。そこで TMTDの E_T として $E_T \approx 64 \text{ kcal/mol}$ と一応考えておく。

8-4 考察

8-4-1 ジチオカルバミン/酸塩の光分解の電子論的考察

第3章でもふれたようにジチオカルバミン/酸塩の1つである SMTCは $\pi-\pi^*$ 型吸収の2本の

吸収ピークをスペクトルに与える。この際に $\pi-\pi^*$ 吸収が2本に分かれることはテトラメチルチオ

5)

素、チオベンゾフェノンなどの系でも認められる現象である。チオ系素、チオアミドのおよそ $S=C-\bar{N}$

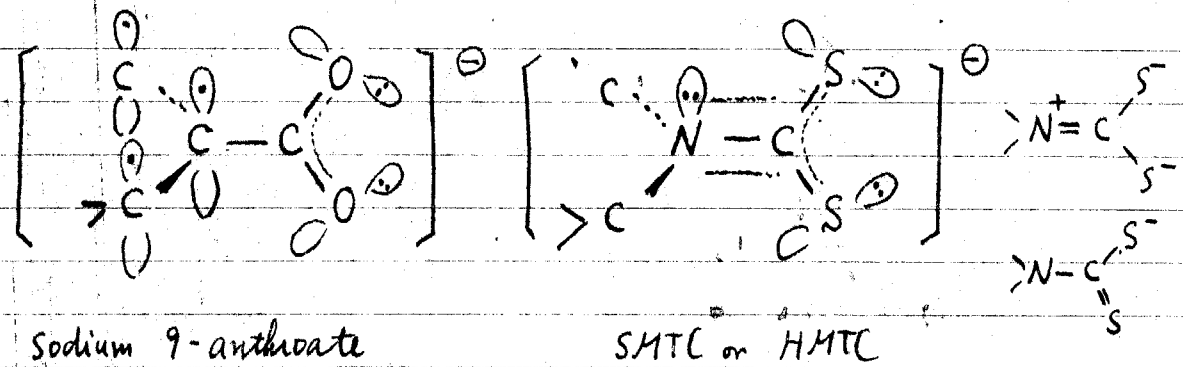
をもつ系で常に 275 nm 付近に、また N をもたないチオカルボニル系の化合物では

250 nm 付近に吸収が認められる事実から SMTC, HMTC の場合も 250 nm 付近の

のもつ $-\bar{S}-C=S$ (S 共役), 280 nm 付近のもつ $-\bar{N}-C=S$ (N 共役) の遷移に基づく

吸収と解釈されている。さらに このおに $\pi-\pi^*$ 吸収が 2本に分かれるのは S共役と N共役が互いに交叉共役の関係にあること あるいはこれに立体障害も関与して 2つの共役系が分離した結果でないかと考えられている。それ故 SMTC, HMTc において シオカルボキシル基の平面と C-N \leftarrow を含んだ面 (完全に平面ではないが) とはほぼ直交することになる。

この立体的なおすは Sodium 9-anthroate のそれに酷似している。O.L. Chapman は sodium 9-anthroate の光脱カルボニル化反応は $n-\pi^*$ 状態より起るとしている。⁶⁾



SMTC あるいは HMTc は $n-\pi^*$ 遷移⁵⁾ に基づく吸収光で励起したとき (10^{-2} M 濃度) 2537Å

光にお光分解と同様とみられる分解を示すが 分解量の定量は 初濃度がまわめて大いため

困難であった。しかしながら sodium-9-anthroate の光分解と同様 $n-\pi^*$ 状態が光分解に有効な励起状態と考えてもよいだろう。そこで シオカルバミン酸塩の光分解の機構は

O.L. Chapman が sodium 9-anthroate で示したように 次のようなものと考えられる

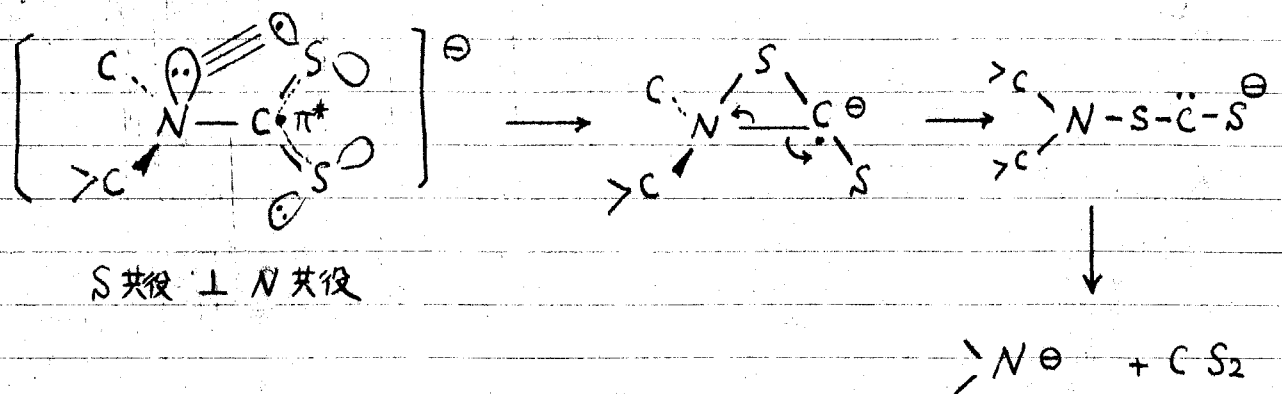


図8-4 シオカルバミン酸塩の光分解

すなわち S 原子に局在している half vacant non bonding orbital 電子と N 原子に局在している lone pair 電子 (これは N 共役遷移に関与する) と相互作用する結果 CS₂ が脱離するのであろう。

第4章でも指摘したように SMTC の光分解量子収率は励起光依存性があり 2537 Å における光分解量子収率が N 共役の吸収光におけるそれより大きい値を示したがその原因は不明であった。もし光分解機構が n-π* 状態から起るといふものであれば励起光依存性は π-π* 状態への効率の差によるものと教えられる。S 共役の吸収光による励起において π-π* 三重項状態は容易に n-π* 三重項状態と混じり合うが同じ電子的配置をもつ π-π* 三重項状態は混じりえないことから光分解は n-π* 三重項状態から起る可能性が強い。この推論はアリールケトンにおける増感が三重項-三重項エネルギー移動によるものであることと矛盾しない。

8-4-2 ジチオカルバミン酸塩の増感分解の電子論的考察

第4, 7章でも述べたように SMTC, HMTC のアリールケトンにおける増感分解はアリール炭化水素における増感機構と異なり、n-π* 三重項エネルギーの移動すなわち T-T 移動において起る。n-π* 三重項状態のアリールケトンが SMTC, や HMTC の近くにあるときを考へみる。カルボニル基の n-orbital と π-orbital とは互いに直交していることと、n-π* 三重項状態が水素引抜き反応を起し易い事実から、まわりの親電子的な O 原子に局在した half vacant n 軌道カルバミン酸塩の S 原子に局在する n-orbital と相互作用を引易く起し易いと教えられる。一方立体的にカルボニル基の π*-軌道とカルボニルの

π -軌道とは相互作用易い。従ってエネルギー移動は n -軌道の相互作用 (親電子的) と π^* と π -軌道の相互作用 (求核的) が同時にかかる、いわゆる一種の協奏反応の結果と考えられる。これを簡単に下図に示した。(エネルギー準位でも示した。)

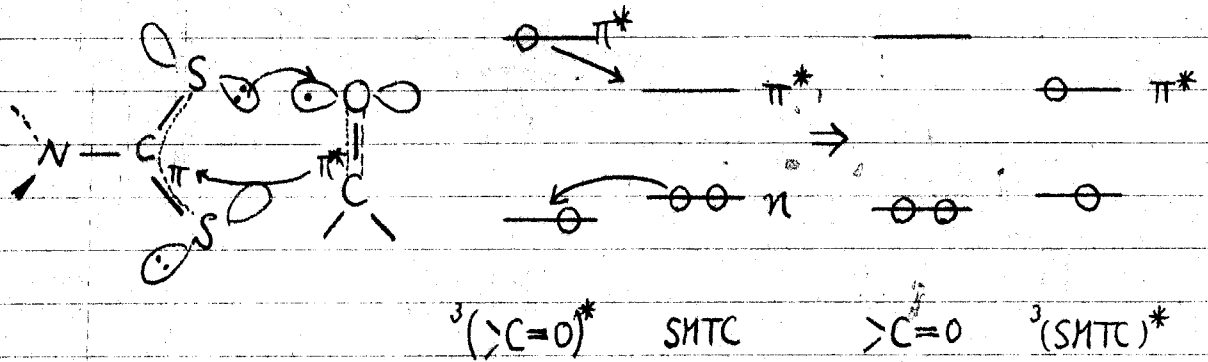


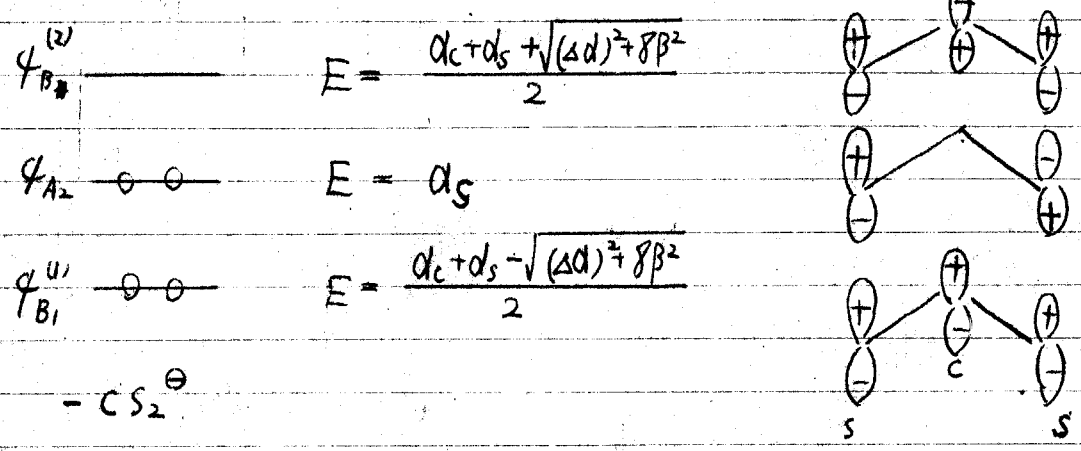
図 8-5 アリールケトンにおける増感のモデル

このように一種の協奏反応の結果 エネルギーを受け励起された $n-\pi^*$ 三重項 (T-T移動の結果) の SMTc 分子は 8-4-1 で考えたような機構で分解すると考えられる。第 6.7 章で色素増感やアリール炭化水素による増感は一重項酸素の SMTc および HMTc への付加反応と結論された。一般に一重項酸素の付加反応は一重項酸素の電子状態がエチレンのそれに似ていることから協奏反応であることが知られている (但しここで一重項酸素としては $^1\Delta_g$ のものを考えておく)。一重項酸素には $^1\Delta_g$ と $^1\Sigma_g^+$ の二つものがあるが一般に Diels-Alder 型付加反応をするのは励起状態の寿命の長さ、Diels-Alder 反応の特徴ある協奏反応の起こり易さから $^1\Delta_g$ 酸素と考えられている。

TMTD が色素増感されない事実から色素増感されるには $-\text{C} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{S} \end{matrix} \ominus$ の基が必要であると考えられる。言い換えれば一重項酸素が付加するのは α カルボキシル基であると知られる。そこで SMTc および HMTc と一重項酸素との反応を検討するために $-\text{C} \text{S}_2 \ominus$ の電子状態を

アリルイオン ($\text{C}=\text{C}^{\ominus}$) に近似させて求めた。¹⁰⁾ LCAO-MO法を用いて分子軌道

として 3つの状態がえられ、そのエネルギー、や電子状態の分布を下图に示した。



α_c, α_s : 炭素, 硫黄の π -軌道のエネルギー
 $\Delta d = \alpha_c - \alpha_s$
 β : C-S 間の共鳴積分

図 8-6 $-\text{CS}_2^{\ominus}$ の分子軌道

このおりにして求めた $-\text{CS}_2^{\ominus}$ の電子状態は Diels-Alder 付加をうける ブタジエンなどのジエンのそれと まわめし似ていることから SMTc, HMTC は ${}^1\Delta_g$ の一重項酸素の付加をうけるものと考えられる。一般にジエンに付加した酸素は ただちに O-O 結合が切断されるが SMTc などにも、同様のことが考えられるが 詳細は不明である。

一重項酸素は 色素の励起三重項状態と基底状態酸素との相互作用 (T-T annihilation) により生成されるのであるが、もし増感に有効な励起状態酸素は ${}^1\Delta_g$ であり ${}^3\Sigma_g^+$ ではないならば、増感効率には ${}^1\Delta_g$ 酸素生成の効率が含まれることになる。これらの酸素のエネルギーは基底状態 (${}^3\Sigma_g^-$) に比べて ${}^1\Delta_g, {}^3\Sigma_g^+$ はそれぞれ 22, 37 kcal 高い。⁸⁾ HMTC の色素増感において、メレンブルー ($E_T \approx 34 \text{ kcal/mol}$) のおなじ低い三重項エネルギーをもつ色素

が良好な増感色素であることから ジチオカルバミン酸塩の色素増感においては ΔG の酸素
 が支配的と推定される。キサンテン系色素はその置換基が重原子に依りて E_T は
 低くなり ローズベンガルでは 44 kcal/mol である。キサンテン系色素の増感効率の順序は エオシン
 < フロキシン < エリスロシン < ローズベンガル でありこれは 内部重原子効果による 三重項状態
 生成効率の大きさによるものと考へたが もう一つの因子として ΔG 酸素の生成効率の大きさ
 とも考へられるが これは さらに検討を要する。

チアジン色素では メレングリーン、キサンテン系色素では ローダミンB、ベンゾフェノン誘導体
 では p-ニトロベンゾフェノンが 増感作用を示さず この原因については 明らかにならなかつた。

ニトロベンゼンの E_T は 60 kcal/mol で ベンゼンに比べて 25 kcal/mol 低い。
 p-ニトロベンゾフェノン、メレングリーンの E_T は 残念ながら 未知であるが ニトロベンゼンと
 同様、ニトロ基が導入されることにより E_T が 約 20 kcal/mol 低くなることと

ベンゾフェノン、メレングレートのそれより類推して 49 kcal/mol , 15 kcal/mol をえらふ

アリールケトン、色素による増感作用は ^{それぞれ} T-T エネルギー移動, T-T annihilation (酸素
 との) によつて起ると考へてきたことから ニトロ化合物が増感作用を示さないのは それぞれ
 SMTC あるいは HMTC の E_T ($\approx 50 \text{ kcal/mol}$), ΔG のエネルギー (22 kcal/mol) よりも
 小さくなることによるものと考へられた。

ローダミンBが増感作用を示さないのは 分子内に ジメチルアミノ基をもつことによる 励起状態の
 分子内電荷移動による安定化と関係があるかもしれない。しかし p-位に電子供与基をもつ
 ベンゾフェノンのと考へたことと同じことがそのまま成立するとは考へ難い。なぜなら メレングレ-

の他に分子内にジメチルアミノ基をもつ分子が良好な増感色素であることも考えれば明らかである。しかしローダミンBやメレングリンが暗所でHMTTCと反応し易いことからローダミンBが増感作用を示さないのはHMTTCとの暗所での相互作用の結果 $-CS_2^{\ominus}$ における立体配置が変化するためと考えられる。さらにローダミンBが三重項酸素のquencherとなる可能性の有無を調べるためメレングリンを増感剤としてローダミンBを加えた系で量子収率を測定したがこの可能性は全くなかった。現在のところローダミンBの増感作用のない原因は不明であるがHMTTCとの相互作用によるHMTTCの立体配置の崩れが有力であると思われる。

色素の増感効率の大小や、増感作用のない原因も三重項状態の色素と $^3\Sigma_g^-$ 酸素との相互作用の点にしばしば考えるならば色素の励起状態のおすを明確にせねばならないがこれは今後の問題である。

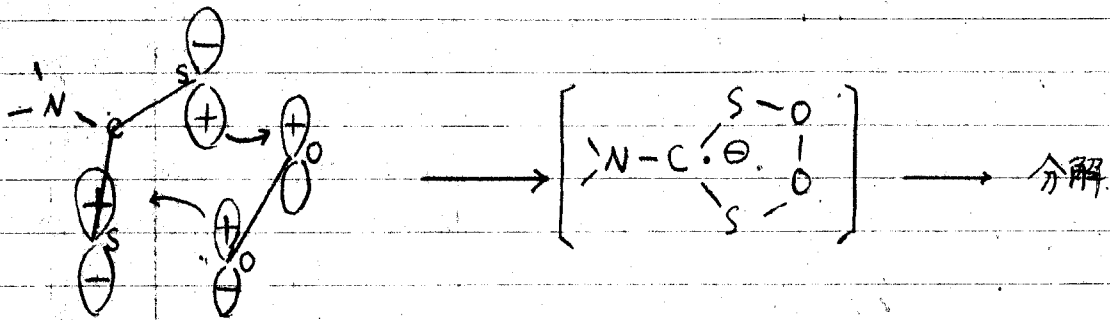
アリール炭化水素による増感機構がアリールケトンと異なりアリール炭化水素の励起三重項状態と $^3\Sigma_g^-$ の酸素との反応で生じた一重項酸素($^1\Delta_g$)を経て起ることは $\pi-\pi^*$ 三重項状態とHMTTCとが相互作用し難いことにおのづかもしられる。すなわち高い E_T をもつたとしてもアリールケトンのように $\pi-\pi^*$ 状態の特異性めくるHMTTCとの相互作用における立体的因子がないためHMTTCと $\pi-\pi^*$ 三重項状態(アリール炭化水素の)は相互作用し難いと考えられる。

最後に色素増感やアリール炭化水素による増感で起っていると考えられる $^1\Delta_g$ 酸素とHMTTCとの相互作用のおすを次のようなモデルで表わしておく。 $^1\Delta_g$ 酸素のジエンへのDiels-

Alder型付加⁸⁾でみられるために付加した酸素のO-O結合の切断が起るかどうかは

別にしても、酸素付加を介した SHTC, HHTC はさらに転位? を起こして分解するものと推

られるが詳細は明らかでない



-CS₂[⊖] ¹Δ_g 酸素

-CS₂[⊖] の軌道は ψ_{A₂} 軌道

¹Δ_g の軌道は π_{u2p} 軌道

図 8-7 ¹Δ_g における -CS₂[⊖] への Diels-Alder 型付加反応のモデル

文 献

- 1) C.D. Thorn, R.A. Ludwig, "The dithiocarbamates and related compounds", Elsevier publishing comp. NY. (1962) p 66
- 2) W. Schäfer, Kautschuk u. Gummi, 1 (1948) 149
- 3) N.J. Turro, "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin, Inc., New York, N.Y., (1965) p 132
- 4) G. Porter, F. Wilkinson, Proc. Roy. Soc. (London), A264, 1 (1961)
- 5) M.J. Janssen, Rec. trav. chim. 79, 454, 464 (1960)
- 6) A.W. Bradshaw. O.L. Chapman, J. Am. Chem. Soc., 89, 2372 (1967)
- 7) M.A. El-Sayed, J. Chem. Phys., 38, 2834 (1963)
- 8) C.S. Foot, S. Wexler, W. Ando, R. Higgins, J. Am. Chem. Soc., 90, 975 (1968)
- 9) T. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 88, 2898, (1966)
- 10) F.A. Cotton, "Chemical Applications of Group Theory", J. Wiley and Sons, Inc. New York, (1964) p 156
- 11) D. R. Kearns, R. A. Hallins, A. U. Khan, R. W. Chambers, P. Radlick, J. Am. Chem. Soc., 89, 5455 (1967)

第9章 二種の色素を用いる印字システムとその他の印字材料

9-1 リボフラビン-メレンブルーの光レドック反応

9-1-1 緒言

2分子間の酸化還元反応を応用したホトクロミック系としてメレンブルーと第1鉄イオン¹⁾

の組合わせが広く知られている。2分子間の酸化還元反応に基づく光発青色記録系としてカーテン系色素とチアジン色素の組合わせが弱い還元剤共存下で有効であることが期待された。

弱い還元剤²⁾ および 脂肪族アミンと色素のレドック反応については多くの研究がなされている。

一般に³⁾ 多価イオンの色素は溶液中ではほとんど会合し陽イオン色素とアニオン色素との異なるタイプの色素間では相互作用があることが期待される。いいかえるといづれかの色素だけのときと比べて光消色過程のめやすが変化することが期待される。本研究では1価のカチオン色素であるメレンブルーと黄色の色素であるリボフラビン(6,7-ジメチル-9-(D-リボシカル)-

イソプロキサジン)が用いられた。リボフラビンは他の多くの色素と同様に弱い還元剤の共存下⁴⁾

光還元されるが⁵⁾ 酸化された色素に対する電子供給体が存在しない条件下でも光還元される。

本章ではリボフラビン-メレンブルー系の光消色反応を簡単に調べた上、還元剤吸収剤としてメチオンが共存した場合の消色反応について述べる。

9-1-2 実験

リボフラビンは2N-酢酸水溶液で2回再結晶した後ルミクロムなどの不純物を除く為クロホルムで充分洗った。メレンブルーは水で3回再結晶した。他の試薬は東亜化成GRのものを使用した。スペクトル測定は日立レポッドスキャン分光光度計を用いた。光源は1KWタンガステンプロジェクターランプを用いた。470nmの光は

熱吸収フィルター (CS-1-69) と東芝ガラスフィルター (VB-4P) と光源との組合せに
 対応した。反応セルは容量 4 ml, 光路 1 cm のキャップ付石英セルを使用した。溶存
 酸素の測定は第 6 章で述べた方法に従った。溶存酸素の除去は通常用いる真空中で
 の凍結-融解サイクルを繰り返して (12 回位) 除去する方法に従った。実験に用いた
 試料溶液は pH 10 の木酢酸緩衝溶液である。化学光量計としてはトリオキサト鉄カリウム
 塩を使用した。

9-3 結果と考察

9-3-3-1 電子スペクトル

図 9-1 に $1.88 \times 10^{-5} M$ メチルブルー (MB) のみ, $1.70 \times 10^{-4} M$ リボフラビン
 (RF) のみ $1.88 \times 10^{-5} M$ -MB + $1.70 \times 10^{-4} M$ -RF 混合系のスペクトルを示す。混合系
 のスペクトル (B) は それぞれの成分色素が単独のときと比べて変化している。即ち MB 吸収域 (
 550 ~ 750 nm) において (i) 吸収は長波長へシフト (ii) 685 nm にみられた吸収
 ピークは 690 nm にみられるが吸光度は小さくなっている。 (iii) 645 nm にみられた
 第 2 吸収帯は混合系では 690 nm 吸収ピークの肩になっている。この肩は 640 nm であった。
 MB だけのときは $E_{685}/E_{626} = 1.59$ であったが混合系では $E_{690}/E_{640} = 1.85$ と
 計算された。RF 吸収域では混合による変化は大きくなかった。これらの混合系における
 吸収スペクトルの変化は MB と RF との相互作用の結果、MB 単量体の増加によるものと考
 えられた。¹⁾ RF の吸収光に相当する青色光を溶存酸素存在下で照射すると RF が一部
 光反応した後 MB の単量体の吸収が減少して 2 量体の吸収がはたし現われる (図 9-2)。
 MB の吸収光に相当する赤色光を照射してもこのような変化はみられなかった。RF の光反応

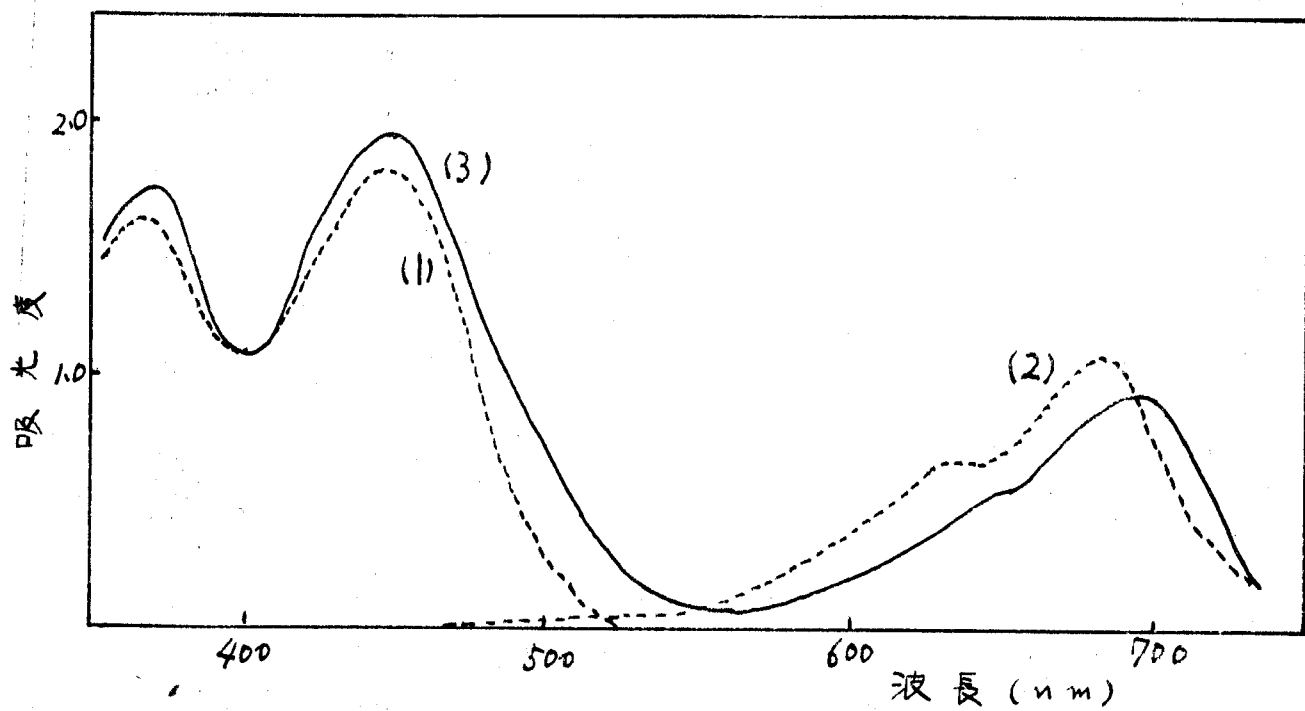


図9-1 pH 10 の溶液中での吸収スペクトル

(1) $1.70 \times 10^{-4} M$ リボフラビン (RF)

(2) $1.88 \times 10^{-5} M$ メチレンブルー (MB)

(3) $1.70 \times 10^{-4} M$ RF + $1.88 \times 10^{-5} M$ MB

セルの光路 = 10 mm

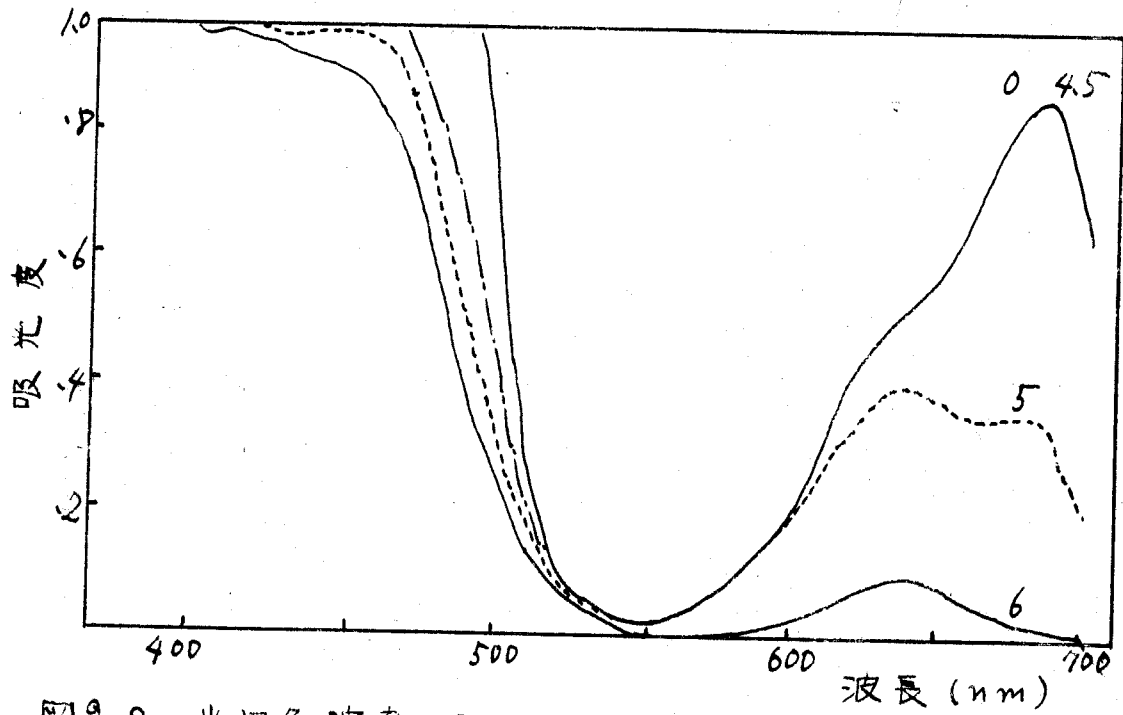


図9-2 光退色溶液の吸収スペクトル

$$[MB]_{ini} = 1.88 \times 10^{-5} M, [RF]_{ini} = 1.70 \times 10^{-4} M$$

図中の数字は青色光照射時間を示す (min)

は Ohta が提案した⁵⁾に 側鎖が一部断れた イソプロキサジンである デュテロフラビンを経て生成される ルミフラビンの反応⁵⁾であると思われる。MB 消失量は表 9-1 に示したように RF 初濃度に依存した。

光消色した溶液に 暗所で 空気を導入すると MB の 2 量体に 続いて 単量体が再成した (図 9-3)。MB を回復した溶液は もはや光消色されなかった。これは RF が光照射で消失していくことと合わせて MB を還元するに足る RF の濃度が 大くないことによるのであろう。

RF の消失は 酸素により促進されると考えられたので 溶存酸素を除去した系において MB の消失過程を調べた。その結果、図 9-4 に示したように MB の消失速度の増加と誘導時間の消失が観測された。完全に光還元された溶液に 暗所で 空気を導入すると RF の黄色に 続いて MB の青色が回復した。以上の結果は 光還元された RF は 口口体⁵⁾となって MB と反応して MB の口口体⁵⁾を生成するが この MB-口口体は 空気で容易に酸化されて MB になることを示している。

9-3-2 RF 濃度、光強度、酸素の効果

誘導時間が 溶存酸素共存下で みめられることは MB の光還元を阻害する酸素の消費⁸⁾時間が 誘導時間に対応することも示唆する。図 9-5 に^{示した}酸素濃度が約 0.8 ppm のとき MB の光消色反応が起り、この濃度から 酸素消費速度は 0 次から 1 次に変化すると考えられる。酸素と窒素の成分比を変化させたガスを溶液に吹き込んだ試料について、誘導時間は酸素の初濃度に 大体 比例していることが 図 9-6 からわかった。これらのことから 過剰の酸素が MB の光消色反応を阻害し、これは 誘導時間を通じて RF において消費されると推定

表 9-1 MB の 最終の 消失量

RF 濃度 M	MB の final OD ^a (690 nm)
$< 8.76 \times 10^{-5}$	0.89
1.02×10^{-4}	0.12
$> 1.17 \times 10^{-4}$	0

a. MB の 初期の OD (optical density) : 0.89

$$[MB]_{ini} = 2.42 \times 10^{-5} M$$

$$\text{吸収された光量} = 6.20 \times 10^{-7} E/cm^3/min$$

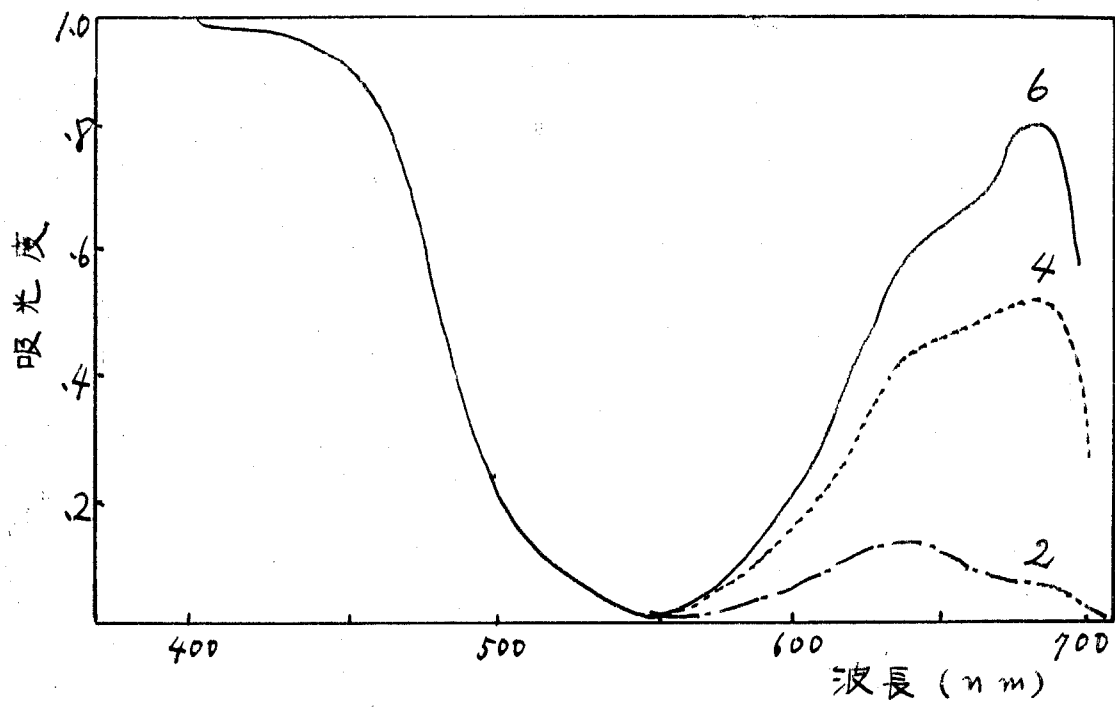


図 9-3 黄色に溶液の空気による酸化過程のスペクトル

$$[RF]_{ini} = 1.70 \times 10^{-4} M, [MB]_{ini} = 1.88 \times 10^{-5} M$$

図中の数字は 暗所, 空気中での放置時間 (min) を示す

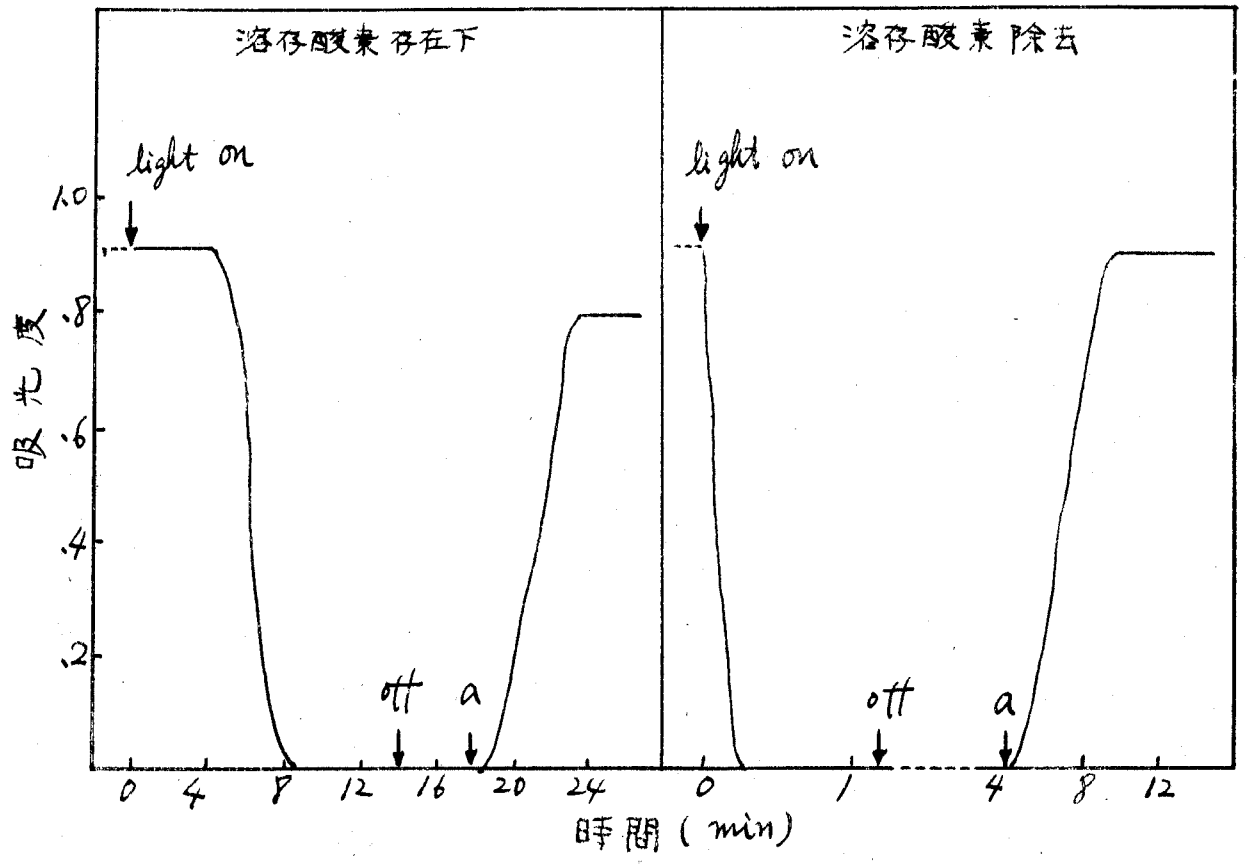


図9-4 MB 光退色に対する酸素の効果

$[RF]_{ini} = 1.70 \times 10^{-4} M, [MB]_{ini} = 1.88 \times 10^{-5} M$

a: 時所の空気導入

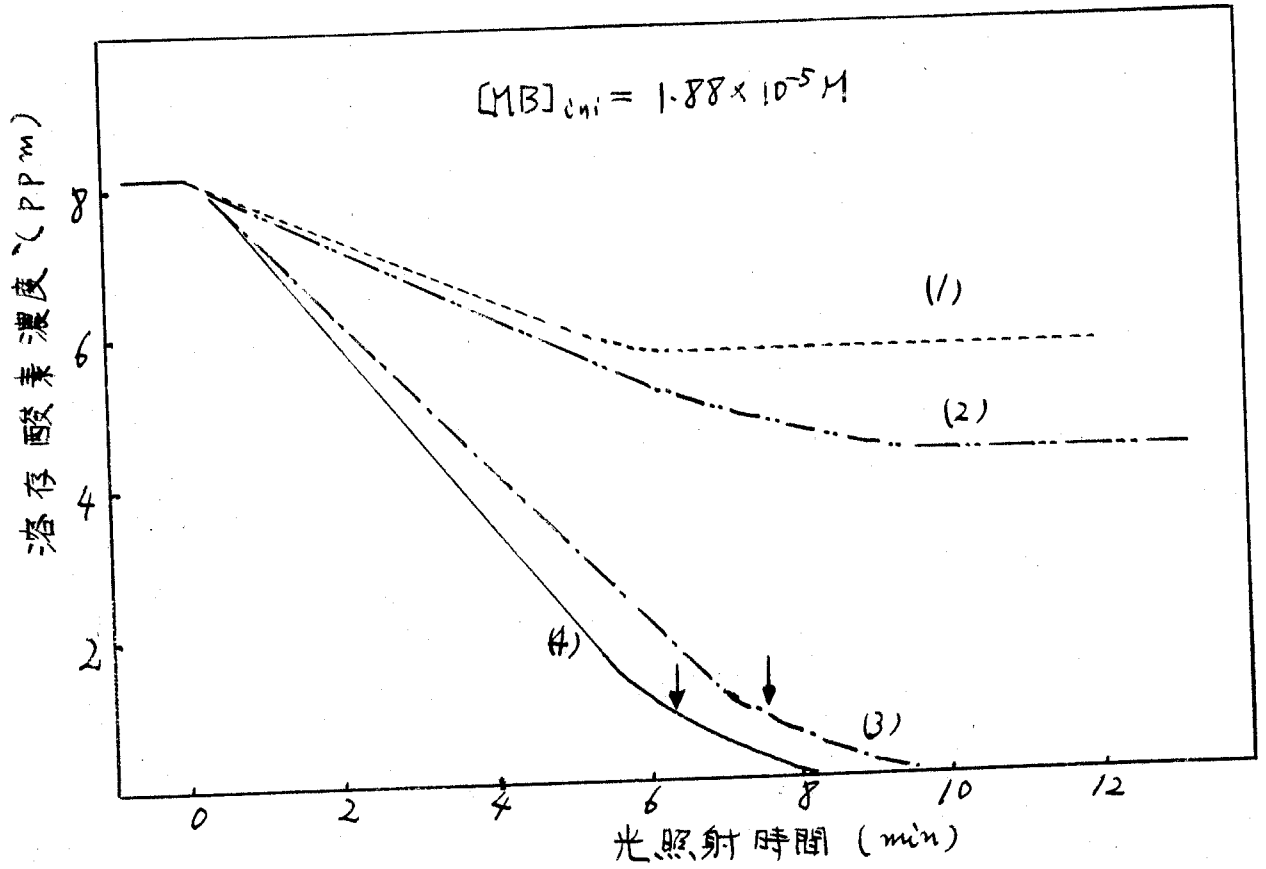


図 9-5 溶存酸素の消費

$[RF]_{ini} (10^{-4} M)$ (1) 0.68, (2) 1.02, (3) 1.70, (4) 2.38

矢印: MBの退色が観測される酸素濃度

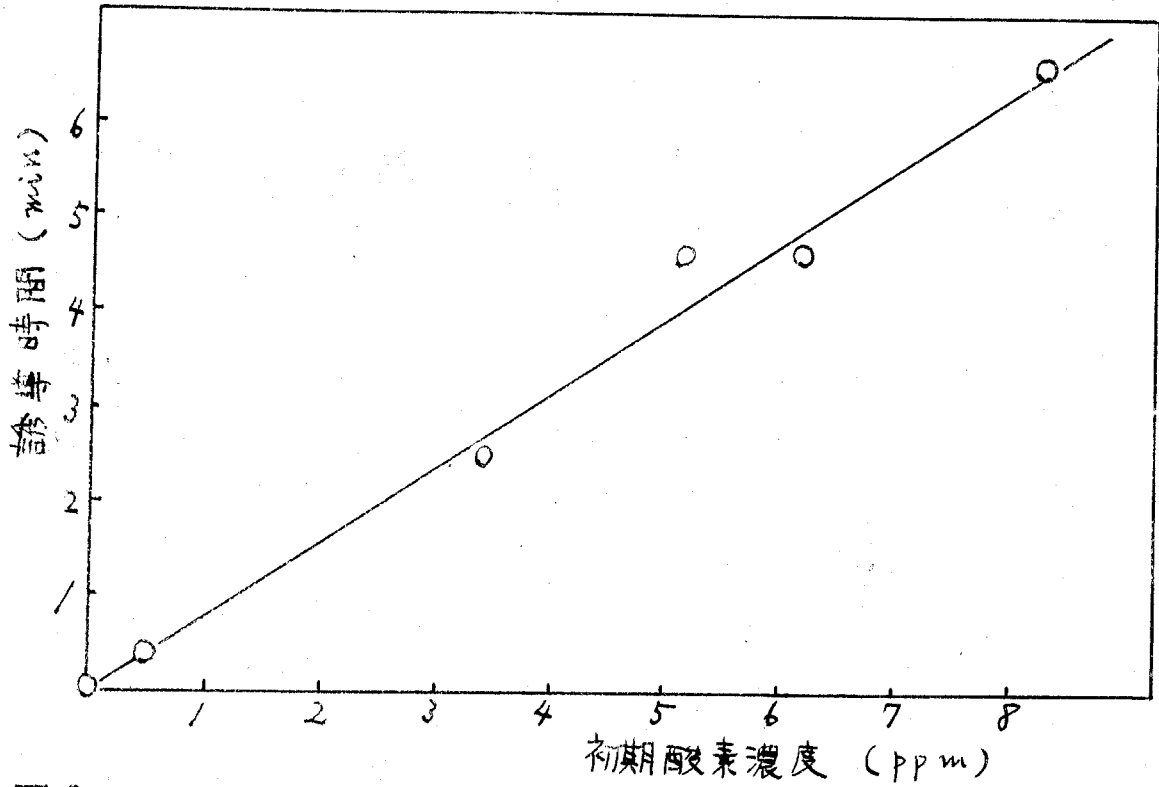


図9-6 誘導時間の初期酸素濃度依存性

$$[MB] = 2.42 \times 10^{-5} M, \quad [RF] = 1.46 \times 10^{-4} M$$

$$\text{吸収される光量 (E/cm}^3\text{/min)} = 3.80 \times 10^{-7}$$

される。

他の因子を一定にして RF濃度 ($1 \sim 5 \times 10^{-4} M$) を変化した。RF濃度が大まかに従

て誘導時間は短くなるが RF濃度が $1.02 \times 10^{-4} M$ 以下では MBの消色は認め

られなかった (図9-7)。次に RF濃度 ($1.70 \times 10^{-4} M$) と MB濃度 ($1.88 \times 10^{-5} M$) とは

一定にして光強度を変化した。誘導時間は光強度に大体反比例した (図9-7) が

MB消失速度はほとんど変化しなかった。これは酵素と消費する物質の生成速度が光強度

の増加と共に増加する結果誘導時間が短くなると考えられた。

光消色された溶液を酵素導入により色素を回復させた溶液は光照射による RFの酵素消費速

度は第1回目の溶液の時に比べて小さい。図9-5にも示したために RF濃度が小さいと

は酵素が充分消費されないことから光照射RF濃度が増加すると酵素の消費量が増加

すると考えられる。なおRFが存在しない条件下で MBの吸収光である赤色光を照射しても MBによる

酵素消費は認められなかった。従って空気導入で色素を回復した溶液では光照射による

RFの酵素消費量が充分でないために もはや MBの消色が認められない場合があった。事実光照射

射を通じて RFは酵素により消費されることを意味している。RFによる酵素の消費は Oster

が示唆した⁵⁾ように RFの励起状態 (三重項?) とホルム(緩衝溶液)との反応の結果生じた デュラ

ロラビンのロコ体が酵素と反応することによるものかもしれない。

9-1-3-3 DL-メチオニンの効果

今までの実験結果からでは 光還元-酸化の可逆サイクルは RFの消費のため 1~2回

でもはや認められなくなった。しかしながら 溶存酵素共存下でも DL-メチオニン (MT) を加えるこ

とにより 光還元-酸化 サイクル数は 大きく増大し 例えば MT濃度が RF濃度の20倍

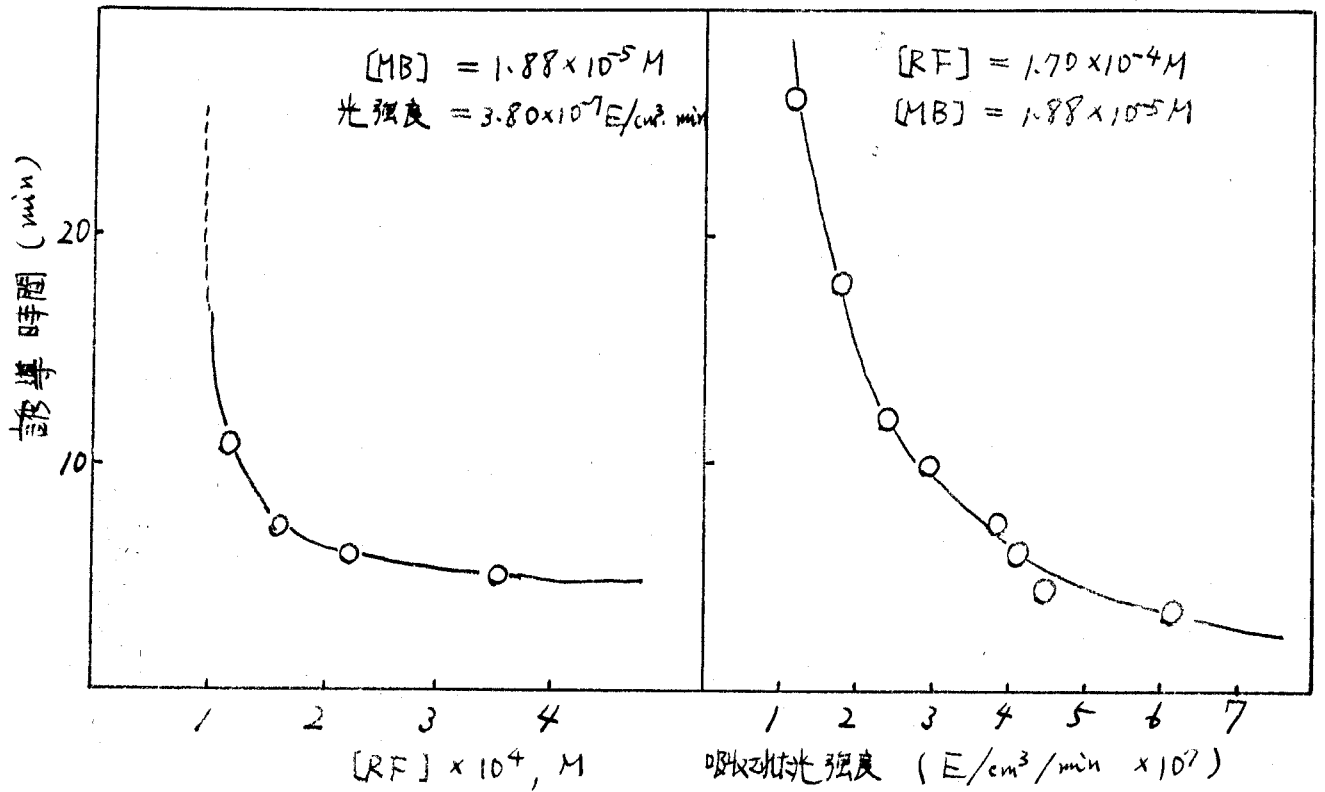


図 9-7 誘導時間に対する RF 濃度と光強度の影響

のとき 10回以上可能であった。MTは色素の励起状態に対しのみ効果的に作用する

2.9.10)

還元剤として知られており、中性条件で過酸化水素で、あるいは電解酸化法により酸化され

11)

てスルホキシドになる。

溶存酸素存在下で $1.46 \times 10^{-5} M$ RF + $2.46 \times 10^{-5} M$ MB系はMBの消色を全く示さ

なかった(表9-1)。しかしながら $3.00 \times 10^{-3} M$ MTを加えることによりMBの光消色が認められ

暗所での窒素導入によりMBの重合体に続いて単量体が回復した。この光還元-酸化過程

の繰り返しが可能であることからMTの存在はRFの光におも崩壊(光分解?)を抑えるもの

と考えられる。すなわちRFはMTの光酸化反応における光増感剤として作用する

12)

のであろう。誘導時間はMT濃度が大くなるに従って減少した(図9-8)。図9-8

は酸素消費速度が誘導時間に大体反比例することを示している。但し酸素消費速度と

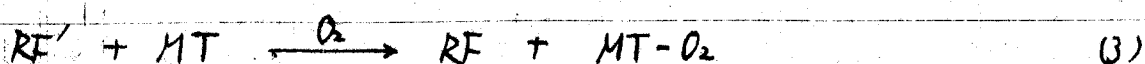
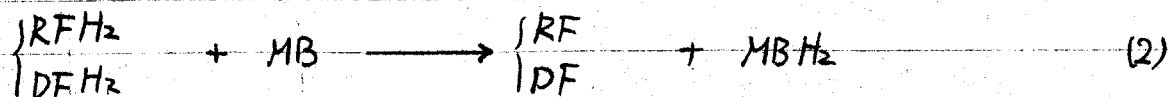
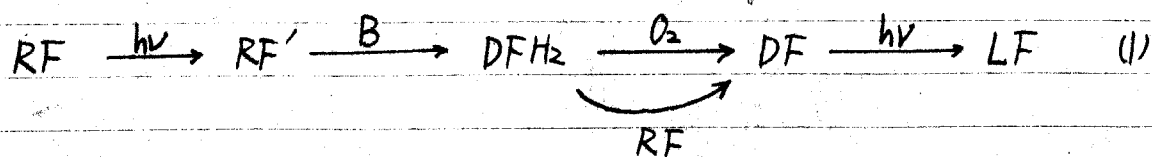
しては図9-5で示したように酸素濃度~光照射時間の間にみられる曲線のうち直線部分の

勾配の値を用いた。図9-8からRFはMTの酸化反応の光増感剤として作用しその結果

MB光還元反応にみられる誘導時間を減少するものと考えられた。

以上の結果を総合しRFにおよぼすMBの光還元反応には次のようなスキームが妥当と思

われる。



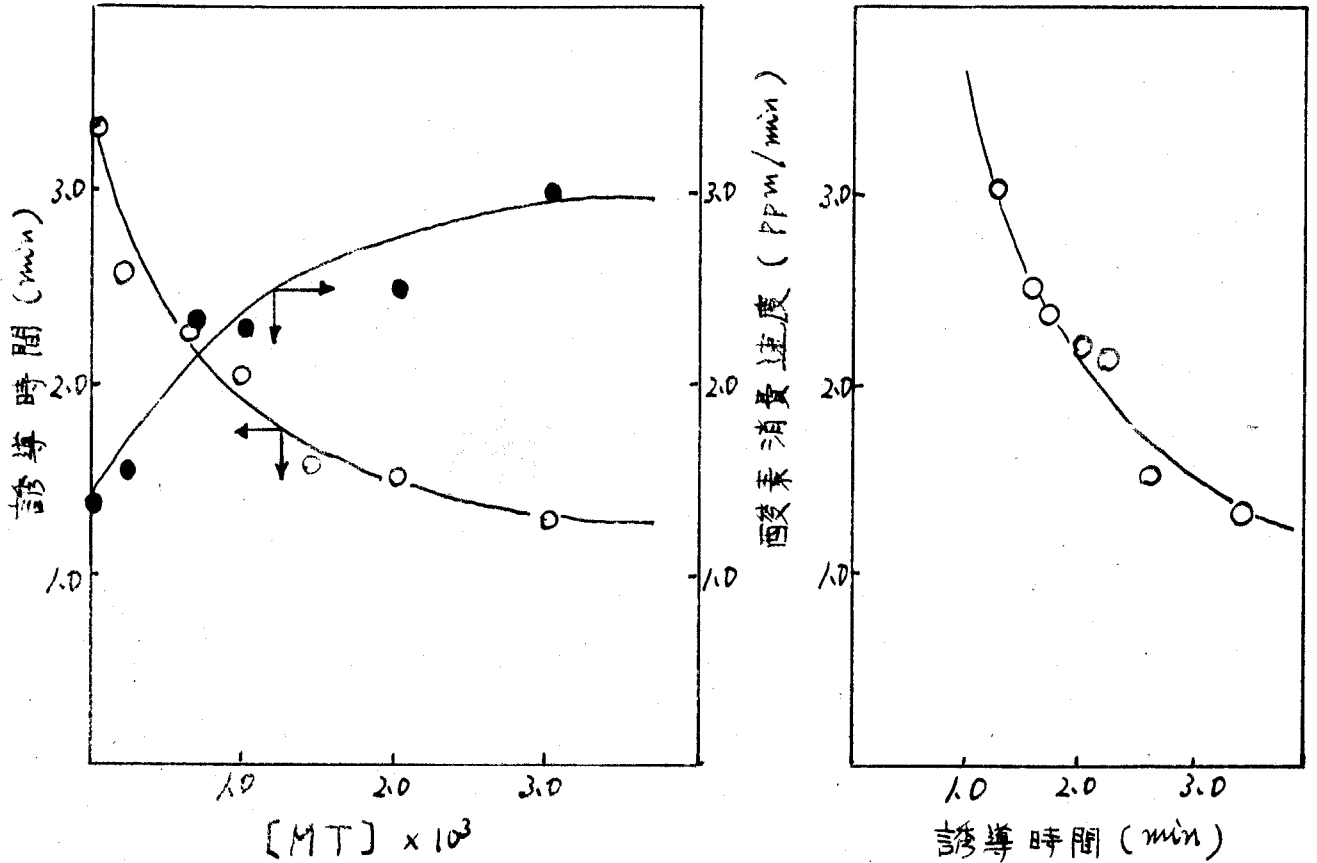
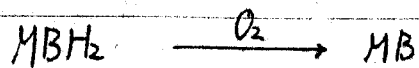


図9-8 誘導時間に対する MT の効果

$[RF] = 1.46 \times 10^{-4} M, [MB] = 2.42 \times 10^{-5} M,$

吸収された光量 $5.55 \times 10^{-7} E/cm^3/min$



(4)

RF: RFの励起状態(三重項?)

LF: ルミノフィン

B: ほう酸バッファー

DFH₂: ロイコ デュテロフラビン

DF: デュテロフラビン

MBH₂: ロイコメチレンブルー

反応過程 (1) は RF の光化学過程である。⁵⁾

反応過程 (2) は MB のロイコ体への還元反応過程である。

反応過程 (3) は MT の光酸化反応を表わす。

反応過程 (4) は ロイコメチレンブルーの酸素による MB への酸化反応を表わす。

溶存酸素を除去した系において RF におおむね MB が還元されておいても さらに光照射を

続けたも MB が回復しなかった。このことは Nickerson¹²⁾ が報告しているが RF にお

水の分解過程の可能性がまわめて少ないことを示唆している。なぜならもし水の分解が起るならば

その結果生じた過酸化水素が pH 10 のアルカリ中では容易に分解して酸素を生じこれが MBH₂

を酸化して MB を再生する筈だからである。

RF のケイ光が MB におおむね消光されるが この事は DFH₂ や RFH₂ が生成する (1) の過程

が、励起状態で RF-MB Complex を形成しこれにおおむね促進されることも知られるが

詳細は今後の研究にまわたい。

文献

- 1) C. A. Parker, J. Phys. Chem., 63, 26 (1959)
- 2) G. Oster, N. Wotherspoon, J. Am. Chem. Soc., 79, 4836 (1957)
- 3) L. Michaelis, J. Phys. Colloid Chem., 54, 1 (1950)
- 4) W. J. Rutter, Acta Chem. Scand., 12, 438 (1958)
- 5) R. Halmström, G. Oster, J. Am. Chem. Soc., 83, 1867 (1961)
- 6) C. G. Hatchard, C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. (London), A235, 518 (1956)
- 7) C. S. H. Chen, J. Polymer Sci., A3, 1127 (1965)
- 8) G. K. Oster, G. Oster, J. Am. Chem. Soc., 79, 595 (1957)
- 9) L. Weil, W. G. Gordon, A. R. Ruchut, Arch. Biochem. Biophys., 33, 90 (1951)
- 10) D. Manzerall, J. Am. Chem. Soc., 82, 1832 (1960)
- 11) G. Toennies, J. Kalb, J. Biol. Chem., 178, 399 (1939)
- 12) W. J. Nickerson, G. Strauss, J. Am. Chem. Soc., 82, 5007 (1960)

9-2 その他の光発消色反応系の探索とカルバメート錯体の光電導

9-2-1 緒言

前節9-1で2種の色素A, Bの混合系において、A色素の光還元により生成したロイコAとB色素の反応によりロイコBが生成する、すなわちA色素の励起光でB色素を消色する反応系について検討した。この系においては光還元し易い色素と酸化還元電位の高い色素の組合せが良好な光消色記録系が期待された。色素の光化学反応を利用するもう一つの方法として色素の光酸化反応がある。この1部としては第2, 3章でも示した色素増感酸化反応が挙げられる。この反応を利用して発色反応を得るには酸化されて発色する物質が共存しなければならぬ。このものとしてロイコマカイトグリーンを選び色素による光発色反応系を探索した。さらにマリンブルーの光消色反応を引き起す新しい還元剤の探索を行ない、この種の還元剤として2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを見つけた。これらの色素による光発消色反応系の探索に加えてジメチルカルバメート錯体が蒸着膜の状態では光電導を示すことを見つけたので報告する。

9-2-2 実験

色素の濃度はすべて吸光度測定法により求め、量子収率の測定は前と同様に行ない、赤色光が励起光の場合はHATC(マリンブルー)の溶液を化学光量計に用いて第6章のデックにより光量を求めた。

ジメチルカルバメート錯体は いづれも蒸着が可能であった。アルミニウム箔を石英板にエポキシ樹脂で接着し電極間を十分に研磨して不純物を除去してから真空蒸着装置を用いて

試料を蒸着した。電極間距離は 0.5mm で印加電圧は 10V で測定した。電流は
タダ理研 TR-85 を電流計として用い、自記記録計に接続して測定した。

9-2-3 結果

9-2-3-1 色素と ロイ マラカイトグリーン の系

ロイ マラカイトグリーン は 溶存酸素下で UV により 酸化されて マラカイトグリーン を生成す
る。この光化学反応は メタノール 溶媒中で プロフラビン、リボフラビン により 光学増感された。

図 9-9 にそのスペクトルを示す。プロフラビン では 光照射 により 色素の吸収の減少はみられな¹⁾が
リボフラビン では 減少した。例えば ロイ マラカイトグリーン、マラカイトグリーン の濃度を
Beer の法則が成立する 範囲内 で 910nm , 620nm の吸光度を求めたとき、

表 9-2 に示したために リボフラビンの 消失、マラカイトグリーン 生成 量子収率は 前者が
後者¹⁾ に比べ 大きめであった。この事実は リボフラビンの いくつかの光化学過程の 1 つと

して マラカイトグリーン 生成反応があることを示唆しているわけであるが 明らかでない。この場合
生成された マラカイトグリーン は 1 部 暗所で初吸収 (620nm での) を 徐々に減ずること
から ロイ マラカイトグリーン に 戻ることにおも¹⁾と 考えられるが 詳細は不明である。

しかしながら、メタノール中、溶存酸素共存下で これらの系は 極めて 発色効率が悪いが
基礎的問題を明らかにしていくことにより 発色効率を高められることが今後 期待されるか
もしれない。

9-2-3-2 メチレンブルー と 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの系

メチレンブルー は トリエタールアミン、アルテヒドの存在下で 赤色光 により 還元されて
ロイコ体を生成する。還元剤として フェニルヒドラジンを用いた例は 古く Holmstrom に²⁾

リボフラビン初濃度 = $2.0 \times 10^{-5} M$ プロフラビン初濃度 = $1.0 \times 10^{-4} M$

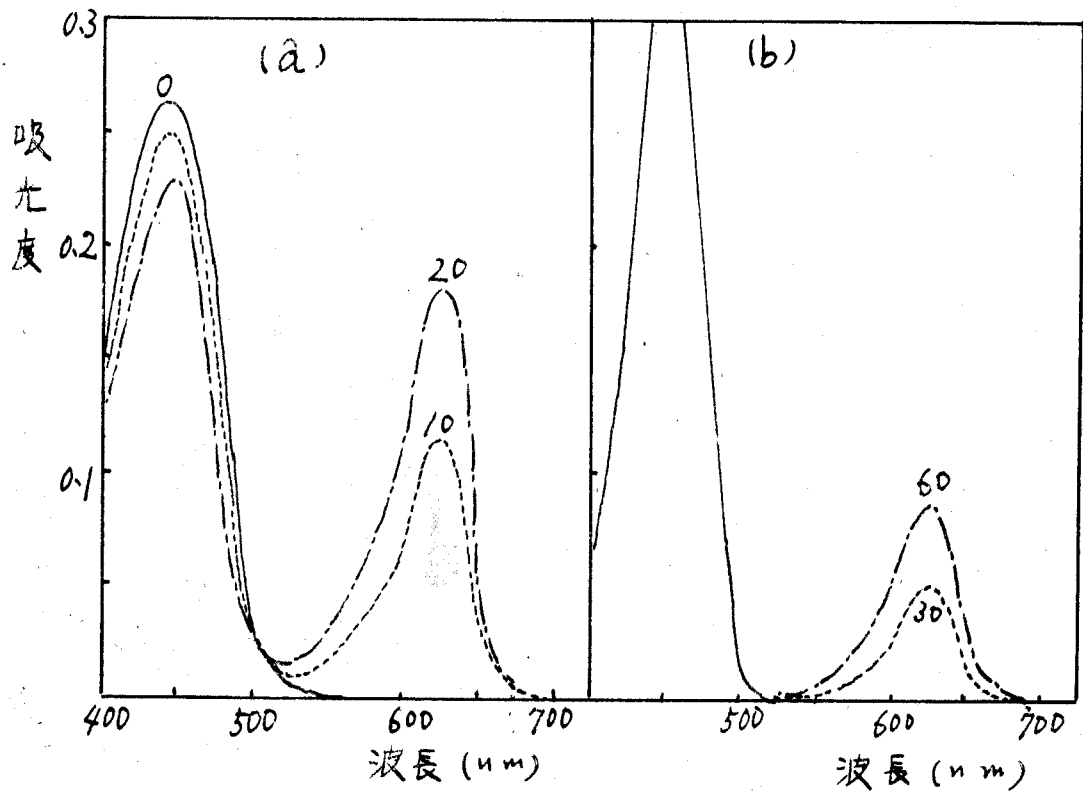


図 9-7 ロイコマラカイトグリーンの増感酸化反応

(a) ロイコマラカイトグリーン初濃度 $8.0 \times 10^{-4} M$

(b) ロイコマラカイトグリーン初濃度 $1.14 \times 10^{-4} M$

メタノール 溶液

436 nm 励起光

図中の数字は 光照射時間 (min) を示す

表9-2 ロイコアラカイトグリーンの増感四光子量子収率

色素	色素初濃度 M	ロイコアラカイトグリーン 初濃度 M	アラカイトグリーン 生成量子収率	色素減少量子 収率
プロフリン	1.0×10^{-4}	1.44×10^{-4}	4×10^{-4}	—
リボフラビン	2.20×10^{-5}	1.23×10^{-4}	5.7×10^{-4}	3.8×10^{-3}
		2.0×10^{-4}	1.3×10^{-3}	
	2.08×10^{-5}	4.0×10^{-4}	2.4×10^{-3}	
		6.0×10^{-4}	2.8×10^{-3}	
		8.0×10^{-4}	3.1×10^{-3}	
		1.2×10^{-3}	3.2×10^{-3}	

メタノール 溶媒

436 nm 励起光

して研究されているが、この場合、暗所でかなりメチンブルーが還元されることよりフェニル
 ヒドラジンの酸化還元電位はメチンブルーのそれと大差ないと報告している。この種の
 系の光還元を研究するには暗反応を抑えねばならない。暗所での反応を抑えよは
 還元剤の酸化還元電位を高める必要がある。しかし光還元をひき起すには還元剤
 の電位は励起状態のメチンブルーのそれよりも低くなければならない。このおな要請に
 合つものとして、*o*, *p*-位にニトロ基をもつ 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンが有効であり、イソプロ
 パノールなどのアルコール溶媒中で赤色光によるメチンブルーの光還元が観測され、暗所での
 反応は認められなかった。図 9-10 に吸収スペクトルを示す。暗所でメチンブルー、2,4-ジ
 ニトロフェニルヒドラジン共存による吸収スペクトル変化はほとんど認められないことから、暗所での
 相互作用は、リボフラビン-メチンブルーの系と異なりほとんどないと考えられた。溶存酸素下
 でも光還元の際ほとんど誘導時間は認められず、光照射と同時に定常状態となる。
 光還元速度を光照射初期（光照射後 10 秒間）時間に変化は、メチンブルーの濃度の平均
 値で表わして、^{量子収率を求め}これとヒドラジン濃度ともプロットした結果を、図 9-11 に示す。前節 9-1
 でもみられたように、光還元量子収率は還元剤濃度に依存するが、還元剤濃度がある程度大
 くなれば量子収率は一定値に近づくことがわかった。量子収率は酸素において低下せられるが、
 溶存酸素を除去した場合は >0.5 を示した。ヒドラジンによるメチンブルーの光の
 消光作用は認められないことから、光還元は励起一重項状態よりも三重項状態から起る
 可能性が強いが、詳細は今後の研究にまかしたい。2,5-ジニトロフェニルヒドラジンの
 吸収光である青色光照射の効果はほとんど認められなかったことは、ヒドラジンの励起状態が

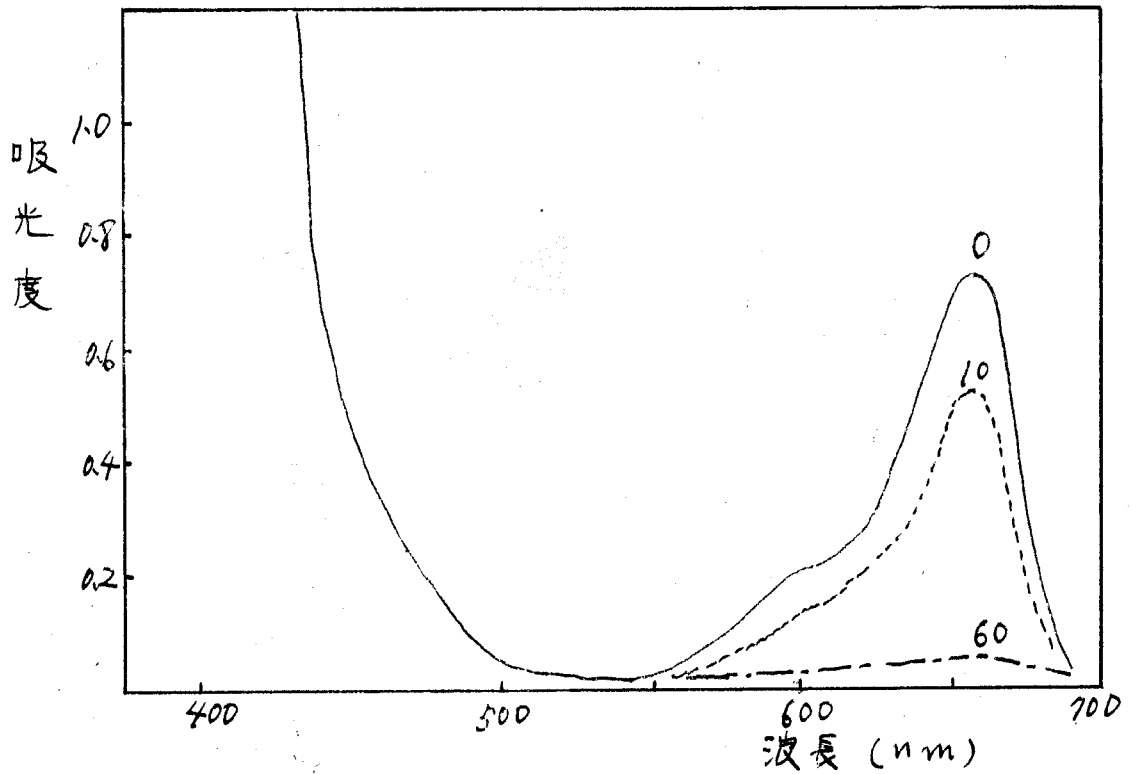


図 9-10 メチレンブルーの光還元 のスペクトル

メチレンブルー 初濃度 $9.5 \times 10^{-4} M$

2,4-ジニトロフェニルドラジン $3.7 \times 10^{-4} M$

赤色光 (励起光)

イソプロパノール 溶媒

図中の数字は 光照射時間 (sec)

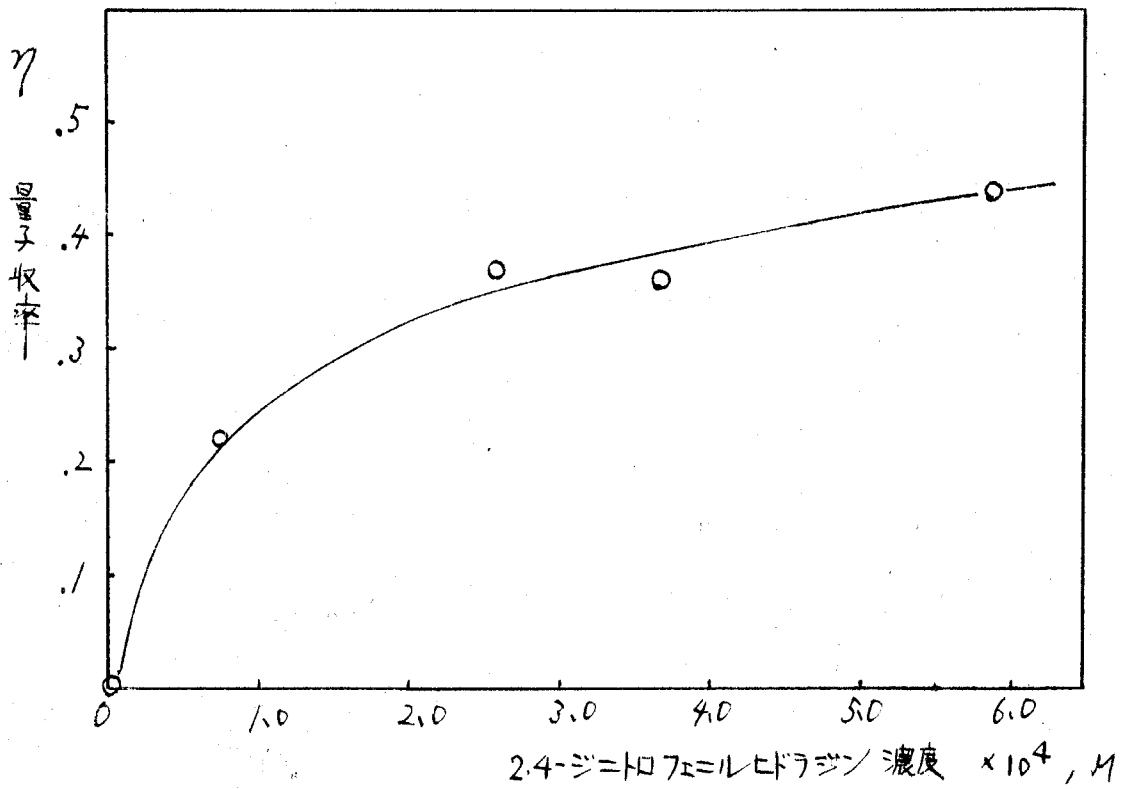


図 9-11 光還元量子収率のヒドラジン濃度依存性

メチレンブルー 初濃度 $6.0 \times 10^{-4} M$

励起光：赤色光

イソプロパノール 溶液

この反応系に関与していないことを示唆すると思われる。

9-2-3-3 ジチオカルバメート錯体の光電導

近年有機半導体の応用として電子写真用感光体として応用する研究が試みられて
いる。この場合光電導度の絶対値は小さくても光電導度/暗電導度の大まかが問題
となる。第2編で述べたジチオカルバメートのキレート化合物が光電導性も示し上記の
感光材料としての可能性があることを見出した。これらのキレートはいつでも簡単に蒸着が
でき熱光に対して安定である上、金属やリガンドを適当に変えることにより種々の特性を
もたせることができる利点があった。この種の感光材料の基礎的研究として前編で
ジチオカルバメートの定量法の基礎となった銅キレートを選り、まずN,N-ジメチルジチオカルバミン
酸銅を用いて光電導に関与する因子の抽出を試みた。

N,N-ジメチルジチオカルバミン酸銅はすでにエタール溶液中でのスペクトルを 図 3-3 に示
したために褐色の固体でありまわめて容易に蒸着できた。蒸着の条件において光電流値は
異なるが $10^{-9} \sim 10^{-10}$ A を示し暗電流に比べて1桁位大きい値を示した。しかしながら
酸素、水の影響を強く受けその光電流値を下げたが暗電流はほとんど変化しなかった。

図 9-12 に示したために酸素、水の除去において真空中での光電流値を回復するが
長時間 UV 照射において次第に電流値は低下した。これは光照射においてキレートの表面
状態が変化したためと考えられるが吸収スペクトルの変化は認められなかった。Terent'ev³⁾
は光起電力と吸収スペクトルの対応から電導に寄与するのは正孔としているが酸素
の導入により光電流が減る結果とは矛盾する。しかしながら本実験結果だけではその電

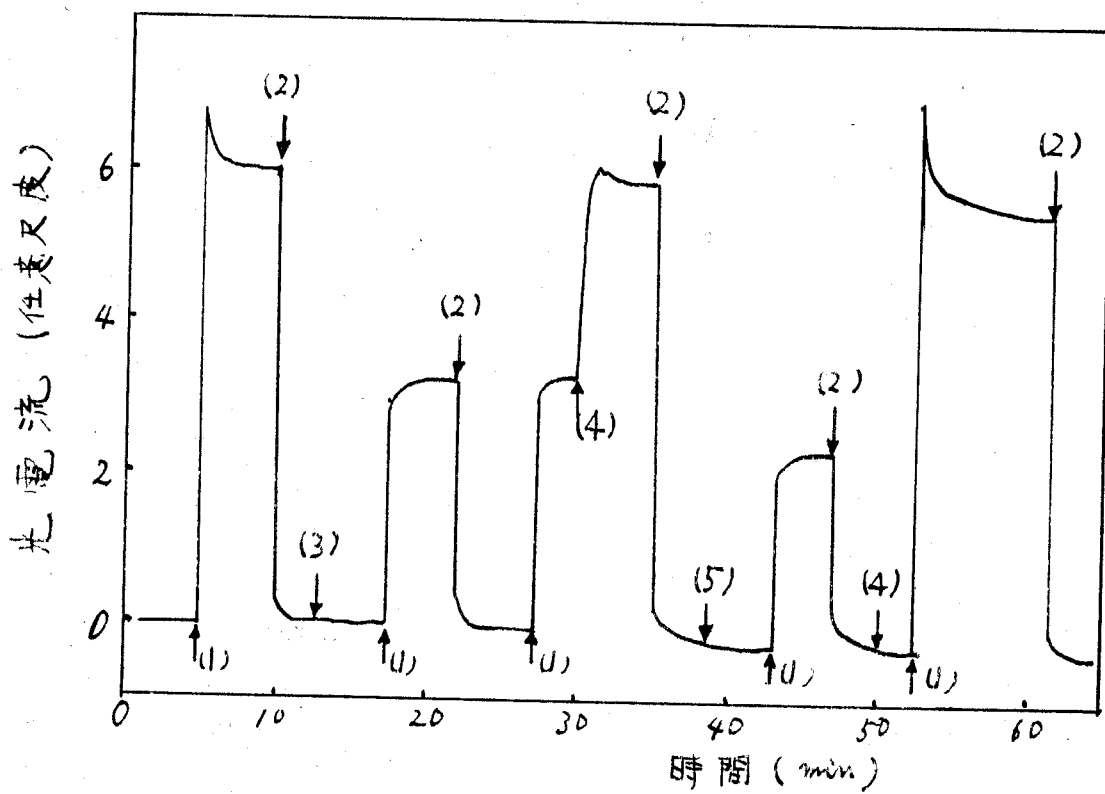


図 9-12 光電流に対する雰囲気の影響

- (1) UV 光照射, (2) 暗所
- (3) 50mmHg 酸素導入
- (4) 排気
- (5) 水蒸気導入

導機構を論ずるには無理あり 今後さらに研究を要する。

文献

- 1) B. Halmström, G. Oster, J. Am. Chem. Soc., 83, 1867 (1961)
- 2) G. Halst, Z. physik. Chem., A179, 172 (1937); A182, 231 (1938)
- 3) A. P. Terent'ev et al, Dokl. Akad. Nauk SSSR., 168(6) 1327 (1966)

第10章 結論

光分解を用いる印写材料としてジアゾニウム塩が知られているがこれは光学増感が難しいため感光波長域を拓げるのに限度があり新しい印写材料の開発が望まれていた。この種の印写材料としては4-メトキシ-*o*-ナフトールがありこれはすでに実用化されているがその光化学過程は明らかでなかった。本研究では4-メトキシ-*o*-ナフトールの光化学過程を明らかにすることを試みえられた成果を基礎として新しい印写材料の開発と合わせて増感機構を体系的に研究し以下に示すような成果を得た。

- (1) 4-メトキシ-*o*-ナフトールは光酸化反応においてその還元能力を失った。この光化学反応は外部重原子効果により増感(化学増感)された。キサンテン系色素による増感(光学増感)効率の相違は色素の置換基の内部重原子効果によるものと推定された。
- (2) 光分解を用いる印写材料としてジチオカルバミン酸塩のアルカリ金属塩、アンモニウム塩が有用であることを見出した。これは光分解においてそのキレート能力を失った。
- (3) 各増感剤(アリールケトン、アリール炭化水素、色素)につき量子収率の逆数とジチオカルバミン酸塩濃度の逆数との間に一次関係が成立し増感効率はそれぞれ異なった。
- (4) ジチオカルバミン酸塩のUVにおける光分解は $n-\pi^*$ 三重項状態から起る

と考られ 1分子反応において二酸化炭素を生成した。

(5) アリールケトンによる増感はアリールケトンの $n-\pi^*$ 三重項状態のジチオカルバ

ジン酸塩への T-T エネルギー移動において起こり ジチオカルバジン酸塩の三重項エ
ネルギーは 約 50 kcal/mol と推定された。

(6) アリール炭化水素, 色素による増感は 増感剤の三重項状態と酸素との相互
作用 (T-T annihilation) において生成した一重項状態の酸素とジチオカルバ
ジン酸塩の $-CS_2^{\ominus}$ 基との付加反応を経て起こると推定された。

(7) T-T エネルギー移動は 増感剤の $n-\pi^*$ 三重項状態と ジチオカルバジン酸塩
との $n-n$, $\pi^*-\pi^*$ 相互作用が共役して起こる協奏反応の結果起
こり これは 一重項酸素とジチオカルバジン酸塩との $\pi-\pi$ 相互作用による
付加反応と類似しているものと推定され その電子論的モデルを図示した。

(8) パラ位に電子供給基をもつアリールケトンの増感効率が小まなことも増感作用を
示さないのは分子内電荷移動による $n-\pi^*$ 励起状態の安定化によるものと考えられた。
ニトロ化合物の増感作用が認められないのはニトロ基導入による三重項エネルギー
の大きな低下に基づくものと考えられた。

(9) テトラメチルチウラムジスルフィドの光消失反応はアリールケトンによる増感されるが
色素増感されないことも見出した。色素増感されないのは分子構造のよりジチオカル
バジン酸塩と異なり $-CS_2^{\ominus}$ 構造を とめないことによるものと考えられた。

(10) リボフラビンによるメチレンブルーの光還元 (励起光はリボフラビンの吸収光) 反応

24-ジエトロフェニルピラジン共存下でのメチレンブルーの光還元(メチレンブルーの吸収光で

励起)反応, リボフラビン, プロフラビンによるロトマカイトグリーンの光酸化反応(

励起光はリボフラビン, プロフラビンの吸収光)を見出しこれが光発消色記録系、

として有用であることを指摘した。

(II) シキカルバマートのキレートが光電導を示し酸素水におき光電流が減少する

ことを見出した。

本研究に関する発表論文

(1) 4-オキシ-D-ナトルの光化学初期過程

井上英一, 小門宏, 山瀬利博

工化 70 2337 (1967)

(2) N,N-ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムの光化学初期過程

山瀬利博, 小門宏, 井上英一

工化 71 6587 (1968)

(3) N,N-ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムの光分解過程

山瀬利博, 小門宏, 井上英一

工化 72 162 (1969)

(4) Dye-sensitized Photolysis of Hexamethylenammonium Hexamethylenedithiocarbamate by Thiazine Dyes

T. Yamase, H. Kohado and E. Inoue

Bull. Chem. Soc. Japan 1970年4月号
掲載予定

(5) Photolysis of Sodium N,N-Dimethyldithiocarbamate and Hexamethylenammonium Hexamethylenedithiocarbamate

T. Yamase, H. Kohado and E. Inoue

Bull. Chem. Soc. Japan 1970年4月号 掲載予定

(6) Photoredox Reactions between Riboflavin and Methylene Blue

T. Yamase, H. Kohado and E. Inoue

Bull. Chem. Soc. Japan (投稿中)

謝 辞

この論文を終えるにあたり、いろいろ御指導、御配慮いただいた井上英一教授、小門宏助教授に深く感謝します。

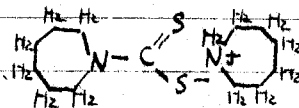
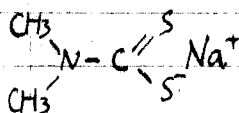
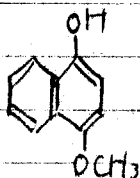
長谷部英雄博士には光電流測定について御尽力と有益な御検討をいただきました。

また大庭有二氏をはじめ井上、小門研究室の諸氏にはいろいろと御援助と便宜を計っていただきました。

このおりに多くの方々から御指導、御援助いただいたことを感謝しつつ、本論文を終える次第です。

付録

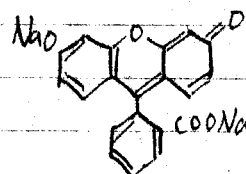
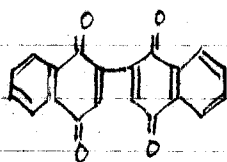
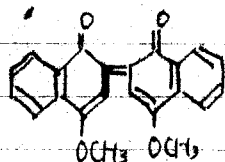
本研究で用いた物質のうち 主なもの(色素など)につき その構造式を示す。



4-メチル-2-ナフトール
(4MN)

NN-ジメチルジチオカルバニオンナトリウム
(SMTC)

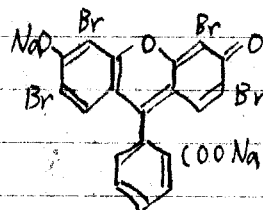
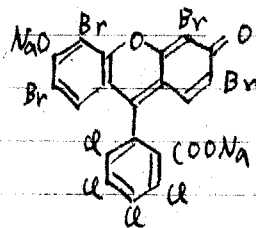
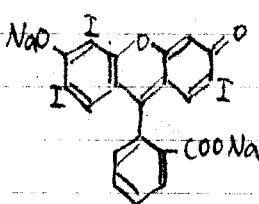
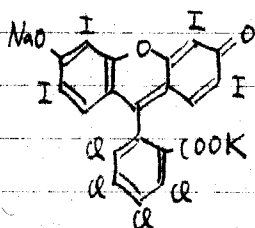
ヘキサメチレンジチオカルバニオンナトリウム
(HMTC)



4,4'-ジメチル-2,2'-ジナフトール
11'-ジキノン

2,2'-ビス-2-ナフトール

ウラニン

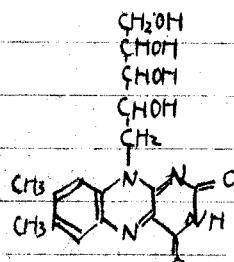
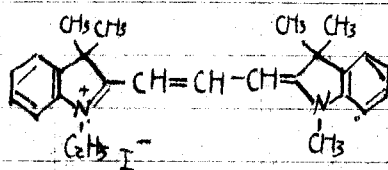
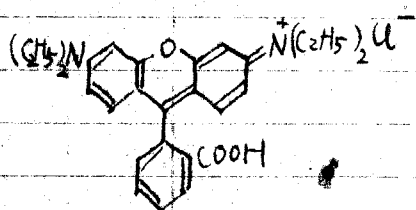


ローズベンガル

エリスロシン

フロキシン

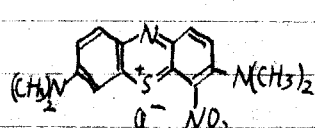
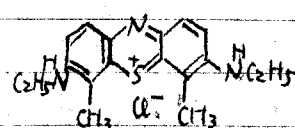
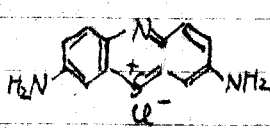
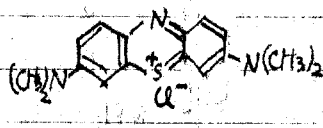
エオシン黄



ローズベンガル

1,3,3',3'-テトラメチル-2,2'-インド
カルボキシル ナトリウム

リボフラビン
(RF)



メチレンブルー
(MB)

チオニン

ニューメチレンブルー

メチレングリーン

