

第1表 対称シアニンの色と吸収極大 (mμ) (アルコール溶液)

色 素	モノメチン 色 極大	トリメチン 色 極大	ペンタメチン 色 極大	ヘプタメチン 色 極大
1. Oxocyanine	黄 520	黄 520	赤紫 620	青 620
2. Indocyanine	黄 —	赤 580	青 670	青緑 780
3. Thiocyanine	黄 450	赤紫 600	青 700	緑 810
4. Selenocyanine	黄 —	赤紫 610	青 710	緑 825
5. 2,2'-Chinocyanine	橙赤 570	青 650	青緑 750	緑 860
6. 4,4'-Chinocyanine	青紫 620	青緑 740	緑 840	緑 940

- 1) エチレン結合 >C=C<
- 2) カーボニル基 >C=O
- 3) 二重結合を有する炭素窒素結合 >C=NH
 -CH=N-
 -N=N-
 >C=N=O
- 4) アゾ基
- 5) ニトロソ基
- 6) ニトロ基 $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$
- 7) 硫カーボニル基 >C=S

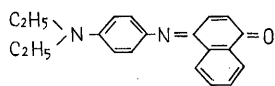
共軛二重結合についてはすでにのべた。カーボニル基はあまり強い発色団でなく1分子中に1個以上この基がないと発色しない。しかし紫外部には吸収がある。COが一つのアルデヒド、ケトン類は無色であるが、アセトン $\text{CH}_3\text{CO-CO-CH}_3$ は黄色、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CO-CO-CH}_3$ は橙色であるというように吸収が長波長へずれる。二重結合を有する炭素、窒素結合の例としてはイミノ化合物およびその誘導体のある種のもの

は発色している。 $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4\text{=NH}$ イミノキノンおよび

$\text{NN}=\text{C}_6\text{H}_4\text{=NH}$ ジイミノキノンなどは無色である

が後者の誘導体、 $\text{CH}_3\text{-N}=\text{C}_6\text{H}_4\text{=N-CH}_3$ は結晶にては

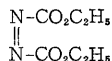
無色、溶液においては黄色である。発色現象薬によって発色する青色の色素はつぎのような構造をもつ。



アゾ基はもっともいちじるしい発色団である。

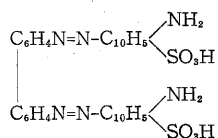


ジアゾメタン

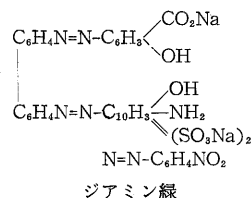


ジアゾカルボン液エチルエステル

はすでに黄色である。

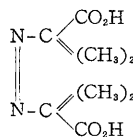


コンゴール赤

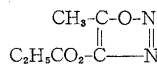


ジアミン緑

などは非常に濃い色素である。しかしアゾ基があっても無色の化合物もある。



ジアゾイソ酪酸



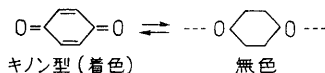
無水ジアゾアセト酢酸エステル

は無色である。

ニトロ基もすこぶる強い発色能をもつ。とくにこれが炭素原子と直接結合する時は、ただ1個でもすこぶる深い色調を呈する。ニトロソメタン $(\text{CH}_3)_3\text{C-N=O}$ は単分子をなす溶液では青色であるが、2分子重合すると無色である。ニトロ基は発色能が大ではない。ニトロメタン、ニトロエタンなどは無色であるが、ベンゼン核にニトロ基を入れたニトロ芳香族はたいがい黄色ないしは橙色を示す。

硫カーボニル基はカーボニル基に比すれば、はるかに強い発色能を有しチオアセトンは2分子重合して黄色 $[(\text{CH}_3)_2\text{CS}]_2$ 、チオアセトフェノン $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSCH}_3$ およびチオベンゾフェノン $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSC}_6\text{H}_5$ はいずれも青色油状の液である。

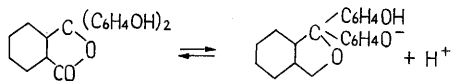
なお、ある基の置換位置の違いなどで吸収状況が変わる時こういう基のことを助色団 Auxochrome という。また発色と異性体の構造が関係することもある。



キノ型 (着色)

無色

イオン状で発色し、しからざる場合は無色であることもある。



2. 螢光、燐光と写真の増感

色素が光を吸収して励起状態に上り、これが元へ戻る時に螢光、燐光となることがある。フルオレシニン系色素、エリスロシン、エオシンなどはその名前のように螢光を発する。こういう色素はまた多くハロゲン銀の増感剤となりうる。その機構はつぎように考えられる。すなわち臭化銀結晶内において電子の種々状態ととりうるエネルギーレベルがある。また吸着色素の電子レベルがある。いま色素の吸収する光のエネルギーにより色素内の電子の基準準位から励起準位に移り、それが元に戻る時








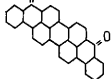


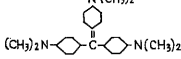
そのエネルギーを螢、燐光として発散する。その時励起単位にある電子が隣接する AgBr の電導帯に移り、結晶内の電子トラップに陥ると潜像形成に役立つ。また AgBr の電導帯に移った電子は光電効果にも関係する。

シアニン色素の希薄溶液を光に照射すると脱色することがあるが、これはシアニンの分子の熱振動によりメチン連鎖が切れて脱色するものと考えられる。

3. 有機半導体

有機化合物のうちで多環化合物は結晶状態において半導体の性質を示す。これには第2表のようなものがある。

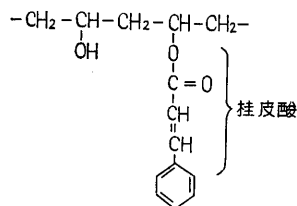
第2表 有機半導体

物質名	構造	比電導度 σ_0 (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	色
anthracene		10^{-3}	橙 紫 赤
tetracene		0.1	
pentacene		10^{-2}	
pyrene		3×10^{-3}	紫 赤
perylene		10^{-1}	
anthanthrene		3×10^{-6}	
coronene		5	紫 赤
violanthrone		10^{-3}	
phthalocyanine		10^{-5}	
phthalocyanine 銅を含むもの		10^{-4}	紫 赤
crystal violet			

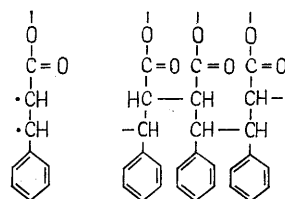
これらのうちのあるものは有機感光性物質にまぜてその感度を上げることがある。

4. 感光性樹脂

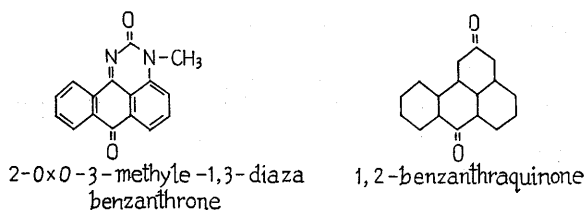
低分子物質にして光に感じて高分子物質に変化し、またはクロスリンクして水または溶媒に不溶性になるものははなはだ多い。このようなもののうちで代表的なものが KPR (Kodak Photo Resist の略称) であって分析の結果 PVA シンナメートでつぎのような構造のものであることが知られている¹⁾。



この化合物をクロルベンゼン、キシレン、トリクレン、エチルセルソルブなどの溶剤に溶かし、金属板上に塗布し、これに密着または引伸しによりあるパターンを光で焼き付ける。露光部では溶剤に溶けにくくなり、未露光部は溶剤に溶解するから、そこで露出する金属面を酸にて腐食してリリーフ像をつくることにより、印刷用の版面をつくることができる。この際に光によって起こる変化はラジカル化であろう。そしてつぎにラジカル同志が結合するものと考えられる。



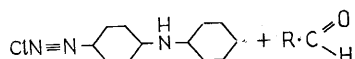
この際の感度と原料 PVA の重合度の間には密接な関係があり、重合度が大で 2,000 以上のものは 200 くらいのものに比して感度いちじるしく大である。またこの時つぎのような化合物が増感剤として効果のあることが知られている。



これらの増感剤の構造を見ると有機半導体の構造にきわめて近いことが判る。それは光が吸収されるのはまずこれらの化合物によってであろうと推察される。そしてその電子またはエネルギーが PVA シンナメートに伝わるのであろう。

高分子物質の中にはそれ自体は感光性少ないと思われるが、これに増感性物質を加えると感光性を呈するものがある。たとえば低分子量のポリエチレンにベンゾフェノンを加えて膜とし紫外線に照射すると、最初は第1図のようにベンゾフェノンにもとづく 254 mμ の吸収があるが、その吸収は次第に減り、膜を1時間キシレン中で煮沸したあとに残る部分が照射時間とともに増す。ベンゾフェノンの最初の濃度は 0.25% である²⁾。この場合もベンゾフェノンがまず光を吸収するものであろう。

Aliphatic aldehyde と 4-diazo-1,1'-diphenylamine の縮合を指示している。



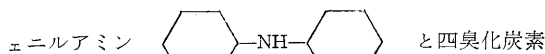
たとえば PVA のような親水性の化合物とジアゾ化合物を混合して砂目立てした（表面にかすかな凸凹を与えて水がたまるようにしたもの）アルミニウム板に塗布乾燥したものをネガを通して露光すると光の当たった個所はジアゾ化合物が分解し、そのラジカル化した状態で PVA を水に不溶性にする。この部分に親油性のインクが付着するようにするかまたは、水または湯で溶解する未露光部を腐食し、ここにむしろインクを受け、はけるようにして印刷版を作製する。本法はアルミニウム板は一回しか使用できないから、現在日本の印刷会社で行なっているよう亜鉛板または銅板の表面を取り除いて何回か使用する方法に比べて割高であるけれども次第に手数を省くことが至上命令になりつつある現代の要求にかなうものとなるであろう。

7. ジアゾ化合物の感光性の応用ならびに類似の反応

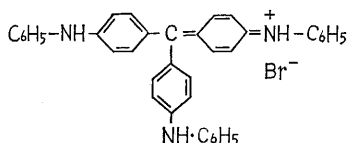
最近ジアゾ化合物の感光性を利用する反応が一二報告されている。その一つは Kalvar Process と呼ばれるものである。これはジアゾ化合物の光分解によってできた窒素ガスを感光膜中に残し、その光を散乱する性質を利用して画像を生ぜしめるものである⁹⁾。

通常マイラーを原料とする透明支持体または不透明な黒色支持体の上に、ジアゾ化合物を含む熱可塑性樹脂を厚さ 13 μ 以下に塗布したものである。露光するとジアゾ化合物が分解して、核形成の場所に集まり、温度を 150°C 以下にあげて現像すると気体は膨脹して顕微鏡的に見える泡を生じる。感度は低く最高濃度をうるのに 200 mW·sec/cm² のエネルギーを要したという。解像力は大きく 500 本/mm に及ぶ。

いま一つ多ハロゲン化合物とアリルアミンの系に紫外線をあて直接焼出像を生じるという報告がある¹⁰⁾。ジフェニルアミン



CB₄ から光の作用によりトリフェニルメタン系のつぎのような色素を生じるものである。



このはじめは CB₄ が光を吸収して・CB₃ と・Br を生じ、その強い反応性を利用して重合を進めるものであ

る。この写真材料を類似の複写用写真材料に比べると、つぎの第 2 表のように感度が大であるといわれている。

第 2 表 各種複写用写真材料の感度比較 (4,000 Å)

	距離 (mm)	露出時間 (sec)	比感度
Kodalith Ortho	2	1/150	8.0
Bromide 引伸印画紙	1	1/150	32.0
密着焼印画紙	5	0.1	0.2
ジアゾ紙	5	600	0.00003
ジフェニルアミン-CBr ₄	5	30	0.0006
PVC.			
ジフェニルアミン-CBr ₄	5	2	0.01
ニトロセルローズ			

この表によると場合によってはジアゾ感光紙の数百倍の感度を持つことになる。

処方の一例を示すと

1 cc	eicosane (ベンゼン中 25%)
19 cc	ポリスチレン (ベンゼン中 10%)
2.4 g	ジフェニルアミン
2.8 g	CBr ₄
0.6 g	ヘキサクロロエタン

結 び

本文においては感光性有機化合物およびその応用に関してのべた。すなわち二重結合をもって光により π 電子が励起しラジカル化しやすいものは、その可能性が大であることこのラジカル化したものが、樹脂の低量体をクロスリンクしやすくこれが、各種の応用をもつことをのべた。またこの際色素または有機半導体と称せられる化合物が特に光の吸収能率が大であってこの光化学変化を促進しやすいこと、さらにこれに弱還元剤の加わった系がその能率の良いことを述べた。

またこのほかにハロゲン化合物が光の吸収により、励起されこれが有機化合物と反応する各種の変化、アルデヒド、ケトン類の感光性などがあるがここには紙面の都合上割愛した。

このような有機光化学反応は今後多く実用に供せられるだろうという予測をもっておわりたい。

(1962 年 6 月 11 日受理)

文 献

- 1) L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. van Deusen & J. F. Wright: J. Polymer Science 11, 302 (1959)
- 2) E. M. Robertson, W. P. van Deusen & L. M. Minsk: ibid. 11, 308 (1959)
- 3) G. Oster, G. K. Oster & H. Moroson: ibid. 34, 671 (1959)
- 4) G. Oster & Y. Mizutani: ibid. 22, 173 (1956)
- 5) Kalle & Co. B. P. 296008 (1929)
- 6) Kalle & Co. G. P. 581, 697(1933), G. P. 596, 731(1934)
- 7) W. A. Seiffert & W. F. Elbrecht: Phot. sci. Eng. 5, 235 (1961)
- 8) R. H. Sprague, H. L. Fichter & E. Wainer: ibid. 5, 98 (1961)