

計算機化学を利用した写真用有機素材の分子設計

Molecular Design of Organic Compounds for Photographic Use with Computational Chemistry

石井文雄*
Ishii, Fumio

台場信一*
Daiba, Shinichi

飯塚宏之*
Iizuka, Hiroyuki

押山智寛*
Oshiyama, Tomohiro

Two problems concerning the behaviors of color couplers and a coupling dye were analyzed using computational chemistry. One is to find out a dominant parameter which describes the coupling reactivity of phenol cyan couplers. It was found that the reaction rates were strongly correlated with the value of the heat of formation difference between anions and leuco dyes. Another is to predict the position in a pyrazolotriazole dye molecule where singlet oxygen attacks preferentially. The easiness of the reaction to occur can be evaluated by comparing the heat of formation. It was found that oxygen will attack most easily C=N double bond of an azomethine group. Next preferential attacking position was predicted to be the pyrazolotriazole nucleus.

1 はじめに

近年、計算機ハードの進歩と計算ソフトの著しい普及にとともに、複雑な分子の理論計算を簡単に行なえるようになってきた。従来は、大型計算機で何日もかかった計算を実験室のワークステーションで容易に実行できる環境が整ったといえる。

計算機化学は、「対象とする化合物の物性や反応性を、それを実際に測定する前にコンピューターによって予測する分野」と定義できる。計算機化学の発展には2つの大きな流れがある。一つは、定量的構造活性相関 (QSAR) に代表される多次元ベクトル解析法を用いた統計的な取り扱いである。これは、多くの試験データベースを利用できる医薬、農薬の分野でよく活用されており、写真用有機素材の探索においても利用されている。他の一つは、量子論や分子構造論を基礎にしたミクロな分子の挙動を各種分子計算法を行って解析する手法であり、計算化学とも呼ばれている。光電材料、触媒、高分子等の分野で物質中の電子や、化学結合の状態を算出し材料としての挙動をシミュレートするために用いられている。これら2つの手法の分類は便宜的なものであり、実際には、具体的な問題に対し、状況に応じて両手法は組合せて利用されている。

以下に、我々が検討した計算機化学利用の写真用有機化合物の分子設計を紹介する。カラー写真感光材料に使用されている数多くの有機素材のなかでカプラーは色素形成のための主要化合物であり、多くの研究がなされている。カプラーに要求される性能は、使用される感光材料の種類によって異なるが、基本性能として、高い発色反応性を有し、安定で良好な吸収の色素を形成するカプラーがたえず要望されている。以下の研究例の第一番目にフェノールシアンカプラーの発色反応性の予測を取り上げ、第二番目には、カラーペーパー用マゼンタカプラー

* 感材技術研究所

の発色色素の耐光性の問題を扱う。

2 カプラーおよび発色色素の反応予測

2.1 フェノールカプラー発色反応性の予測

(1) 背景

カプラーの発色性を支配する因子を知ることは高発色性カプラー探索にあたり重要な課題である。Tongらはカプラーの発色反応速度定数とpKaが相関するという報告を行っている¹⁾。また、Pelizzettiらはフェノールおよびナフトールシアンカプラーの発色反応速度の測定を行い、発色反応速度定数とハメットの置換基定数との相関を検討している²⁾。

我々は、今後とも高発色性が期待されているフェノールシアンカプラーの発色反応の反応性予測を分子計算により検討した。

(2) 理論

<発色反応の速度>

フェノールシアンカプラーの発色反応は、Fig. 1のように3段階で進行するものと考えられる。

この反応を表わすエネルギープロファイルは、Fig. 2のように表される。ここで、各反応段階の遷移状態のエネルギーを決定することができれば活性化エネルギー (E_a) を直接算出することができ、Arrhenius式(1)により反応速度定数 k を決定することができる。

$$k = A \exp(-E_a/RT) \dots\dots\dots (1)$$

(A = 頻度因子、R = 気体定数、T = 絶対温度)

しかし、本検討における分子種は分子軌道 (MO) 法による遷移状態計算の対象としては原子数が多く、遷移状態の構造を算出することは困難である。

EvansとPolanyiらは類似した一連の原子移動反応において活性化エネルギー E_a が反応エンタルピー

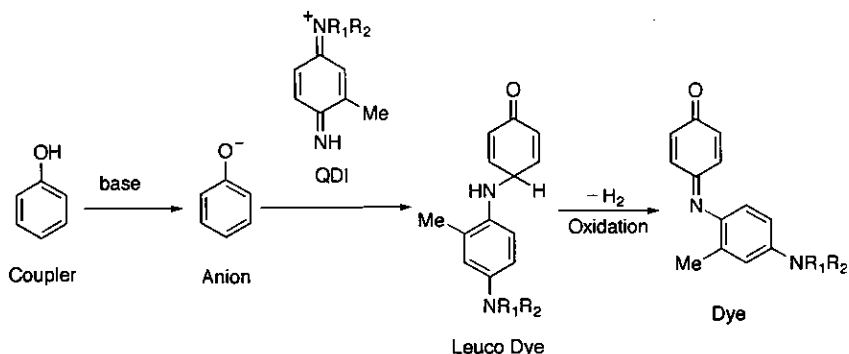


Fig. 1 Dye forming reaction of photographic coupler.

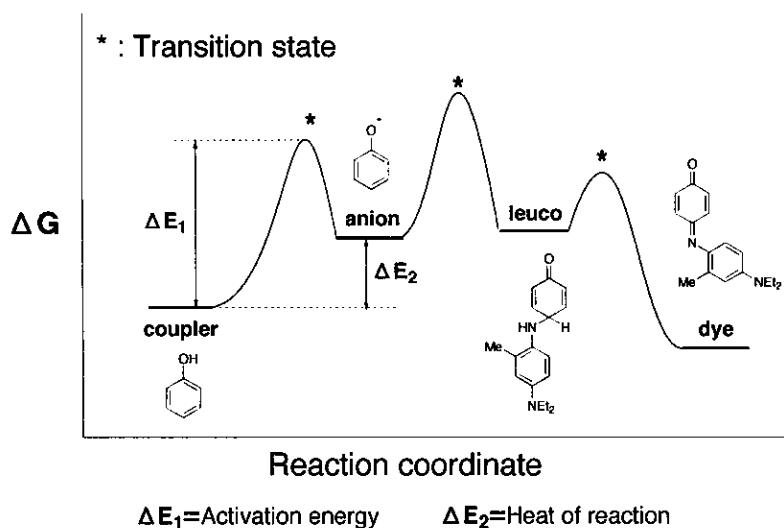


Fig. 2 Energy profile of dye-forming reaction.

ΔH と比例関係にあることを示した¹³⁾。Evans-Polanyi 則は普通、式(2)のように表され、気相反応やプロトン移動反応などの単純な反応によく適用されている。

$$E_a = E_0 + \alpha \Delta H \quad (2)$$

(E_0 および α は定数)

この法則によれば反応エンタルピーが小さいほど活性化エネルギーが小さくなり、従って式(1)により反応が起こりやすくなることが予想される。我々は、出発物および各段階の中間体と生成物の MO 計算を行い、算出された生成熱の差を取って求めた反応エンタルピー (ΔH) の値をパラメータとして用いることとした。

<計算対象の化学構造>

解析の対象として Pelizzetti らの文献¹⁴⁾に報告されているフェノールシアンカプラーを選んだ。計算の対象とするモデル構造としては、カプラーとアニオンについては置換基の構造を省略することなく、実際の構造をそのまま用い、ロイコ体と色素については Fig. 3 のように現像主薬部分のスルホンアミド基を省略した構造を用いることとした。

(3) 計算

初期の分子構造の作成は TITAN-750 上で分子力場・分子動力学計算統合ソフトウェアである POLYGRAF を用いて行った。

MO 計算は HP 9000/735 に移植した MOPAC 93¹⁴⁾によって行った。ハミルトニアンとしては分子計算で一般によく用いられている AM1 法を用いた。最適化の手法としては EF 法を用いた。計算により各中間体の生成熱を求め、それらの差を取ることで発色反応の各段階の反応エンタルピーを算出した。

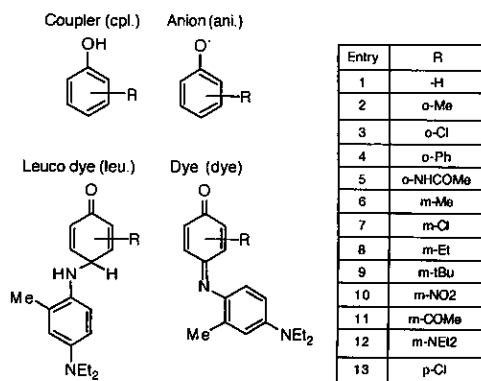


Fig. 3 Model compounds for MO calculation.

(4) 結果と考察

(4-1) 真空中の計算

真空中の分子として計算した各中間体の生成熱から算出した反応エンタルピーと反応速度定数の実験値との相関を調べた。

発色反応の各段階の反応エンタルピーを、 ΔH_f (Heat of formation) を用いて、

アニオン化段階：

$$\text{cpl.} - \text{ani.} = \Delta H_f(\text{anion}) - \Delta H_f(\text{coupler})$$

カップリング段階：

$$\text{ani.} - \text{leu.} = \Delta H_f(\text{leuco}) - \Delta H_f(\text{anion})$$

色素化段階：

$$\text{leu.} - \text{dye} = \Delta H_f(\text{dye}) - \Delta H_f(\text{leuco})$$

のように算出した。これら3種の反応エンタルピーのうち、カップリング段階 (ani.-leu.) の反応エンタルピーと反応速度定数の相関が最も良好であった。しかしながら相関係数はあまり高くなかった。Fig. 4 ($r = 0.68$)。

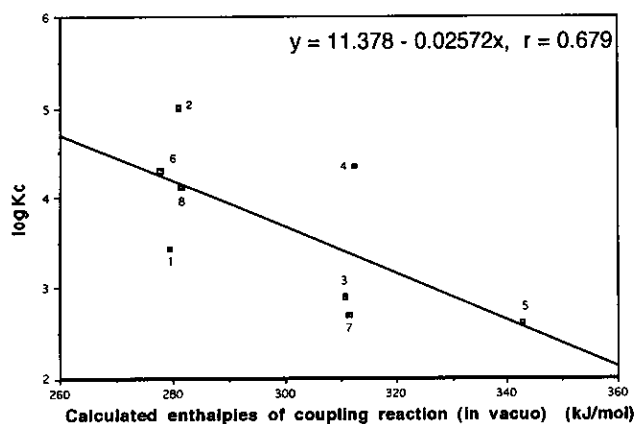


Fig. 4 Relationship between calculated enthalpies of coupling reaction (in vacuo) and kinetic constants.

(4-2) 水中の計算関

次に COSMO 法^{*19}を用いて溶媒 (水) の効果を取り入れ、各中間体の MO 計算を行った。前項と同様に各段階の反応エンタルピーを算出した。3つの段階の反応エンタルピーと反応速度定数との回帰分析を試みたところ、真空の場合と同様にカップリング段階の反応エンタルピーの相関が最も良好であった。この結果より、ここで検討したフェノールカップラーの発色反応の律速段階は、第一番目のアニオン化段階でも、第三番目の色素化段階でもなく、第二番目のカップリング段階であると言える。各段階の反応エンタルピーと反応速度との相関を Table 1 と Fig. 5 に示す。本手法での計算の場合には真空中の分子での計算結果と異なり非常に良い相関 (0.95) を得ることができた。

(* COSMO (Conductor-like Screening Model) 法においては溶媒を誘電率 ϵ の連続体としてとらえ、溶媒に溶質を導入する際に連続体に空孔が生成すると考える。溶質の電荷によって空孔表面に誘電分極が起こり、溶質の電荷との静電相互作用によるエネルギーが生じる。この作用をハミルトニアンに取り込んで溶媒効果を含めた MO 計算が可能になる。)

Table 1 Calculated reaction enthalpies for each step in dye-forming reaction (in aqua) (kJ/mol)

Entry	cpl.-ani.	ani.-leu.	leu.-dye	log Kc
1	-370.74	528.48	95.81	3.43
2	-363.13	521.54	93.51	5
3	-381.33	541.28	97.15	2.9
4	-365.81	527.69	96.61	4.34
5	-386.89	541.83	99.91	2.6
6	-370.33	530.28	100.33	4.3
7	-378.19	542.58	101.13	2.7
8	-369.61	532.12	104.31	4.11
9	-368.36	541.37	113.18	3.48
10	-383.88	573.25	96.99	0.7
11	-373.80	543.59	104.27	2.23
12	-359.49	512.92	111.80	6.2
13	-378.61	561.79	101.55	1.9

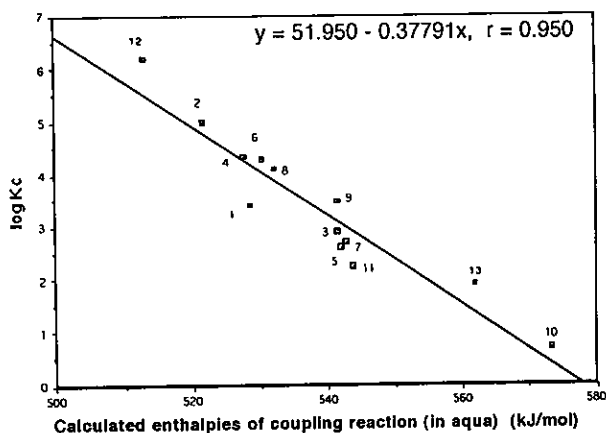


Fig. 5 Relationship between calculated enthalpies of coupling reaction (in aqua) and kinetic constants

以上の結果より、本研究で対象としたフェノールシアンカプラーの発色性は、ロイコ色素形成段階が反応の律速段階であることがわかった。本手法を用いれば新しい置換基を導入した時のカプラーの発色性を予測することが可能となる。

2.2 1H-ピラゾロ [5, 1-c] -1, 2, 4-

トリアゾール発色色素の光退色機構の検討

(1) 背景

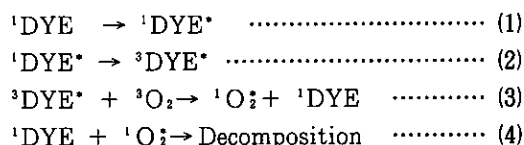
1Hピラゾロ [5, 1-c] -1, 2, 4-トリアゾールと発色現像主薬から生成するアゾメチン色素（以下、PT色素と略す）は、その分光吸収スペクトルに副吸収がみられず、主吸収の長波側の吸収がシャープであるため色再現性に優れていることが知られている。このために、PT色素は、特にカラーペーパー用マゼンタ色素として注目されている。これまで、PT色素の光退色の現象を解明する目的で、その光化学反応が研究されてきた^(6,7,8)。本研究では、このPT色素の光退色反応を、MO計算を用いて検討し、光励起されたPT色素の挙動を解析した。

(2) 理論

PT色素と酸素の Diels-Alder 反応

酸素雰囲気下での色素の退色反応は、一般的に次の Scheme 1 に示した (1) から (4) に至る反応機構によって理解されている⁽⁹⁾。（* は励起状態を表す。）

Scheme 1



PT色素の酸素存在下の光分解生成物に関しては、現像主薬部分のアルキル基が解裂したものが検出されているが⁽⁹⁾、その他の酸素による分解物に関して

は検出が困難なためあまり検討されていない。そこで、本研究ではピラゾロトリアゾール母核部分と酸素の光反応を検討した。

共役ジエンと一重項酸素との反応では、1, 4付加、1, 2付加、エン反応などが知られている。PT色素に類似した五員複素環のイミダゾール誘導体は、酸素と1, 4付加し過酸化物を生成することが知られている⁽⁹⁾。そこで、部分構造においては、共役ジエンを有するPT色素が一重項酸素と反応して退色してゆく過程においても、この Diels-Alder 型の付加反応が関与しているものと仮定して、この反応に対する理論的解析を行なった⁽⁹⁾。

(3) 計算

MO計算は半経験的分子軌道計算用ソフトウェアである MOPAC (第6版)⁽¹⁰⁾により、閉殻、及び開殻系の制限ハートリー・フォック法による計算を PM3 ハミルトニアンを用いて行なった。励起状態（励起一重項、及び三重項）は電子が HOMO から LUMO へ電子励起された $\pi-\pi^*$ 遷移に相当する配置についての SCF 計算を行った。計算はすべて、HP 9000/735 上で行った。

(4) 結果と考察

(4-1) PT色素のポテンシャルエネルギー曲線

モデル PT色素の光励起後の C=N 結合の回転 (Fig. 6) に伴うポテンシャルエネルギー曲線は Fig. 7 のように算出された。この結果より、Scheme 1 に示した色素の酸化退色反応機構 (1) から (4) を、Fig. 8 中の (1) から (4) の矢印で示された一連の反応機構で説明することができる。

まず、PT色素が、基底状態から光励起により S1 となり (1)、 $\phi 1$ の回転によりポテンシャルが低下する。ポテンシャル曲線の極小値で、三重項の PT色素 ($\phi 1 = 78.2$ 度が最安定) に系間交差した色素 (2) と、酸素とのエネルギー移動により一重項酸素が生成し、色素は基底状態に失活する (3)。生成した一重項酸素は、基底状態の PT色素と反応し、色素が分解すると考えられる (4)。

一方、基底状態の色素ではなく、励起した色素が一重項酸素と反応することにより色素が分解される可能性も考えられる。しかし、一般に励起一重項状態の寿命はピコ秒のオーダーと非常に短いことから、一重項酸素は基底状態の色素と反応する可能性が大きく、励起状態の色素との反応は十分無視できる。このため、次に基底状態の色素と一重項酸素の酸化反応について詳しくみてみることにする。

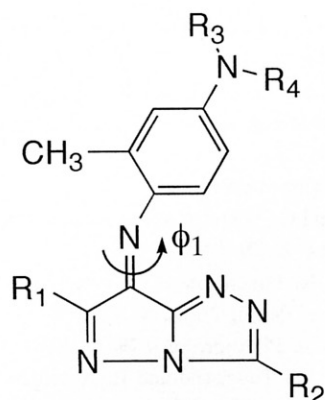


Fig. 6 The structure of PT dye and the definition of dihedral angle.

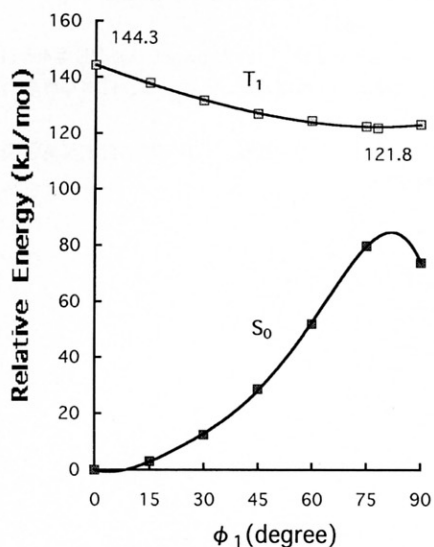


Fig. 7 Potential energy curves of S_0 and T_1 as a function of ϕ_1 , calculated with PM 3.

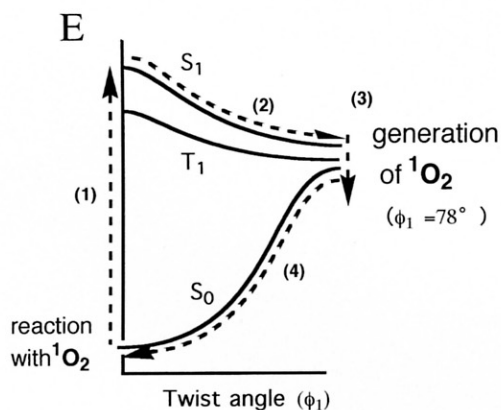


Fig. 8 Schematic representation of potential curves of irradiated PT dye.

(4-2) 一重項酸素との反応予測

一重項酸素は活性な反応種であり、テトラシアノエチレンなどと共に、良いジェノフィルの一つである。したがって、そのLUMOはPT色素（ジェン）のHOMOと相互作用しやすいものと考えられる。そこで、PT色素のHOMOの軌道の位相と、酸素分子のLUMOである反結合性 π 軌道の位相が一致することを考慮して、PT色素に酸素の付加する位置を4通り仮定し、その計算を行なった。具体的にはFig. 9のa)からb)にみられる四箇所（a, b, c, d）に酸素を付加させることにより、その生成熱の差 ΔH を比較した。

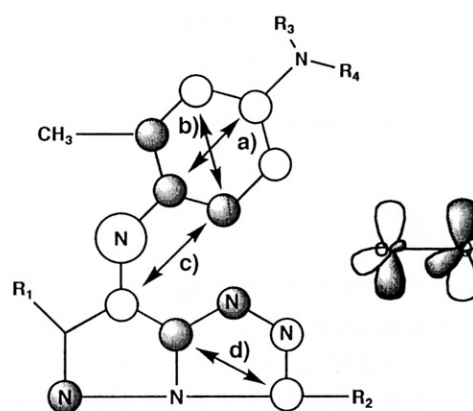
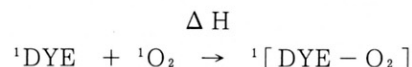


Fig. 9 HOMO of PT dye and LUMO of singlet oxygen.

この反応における生成熱の差 ΔH について、一重項酸素の付加する位置の違いによる差を比較した。(Fig. 10) ΔH が小さいものほど、一重項酸素の攻撃を受けやすく、大きいものほど受けにくいと言える。c)の ΔH が最も小さな値をとり、PT色素が基底状態で一重項酸素と反応する場合には、アゾメチン部への1, 4付加が最も起こりやすいという計算結果が得られた。以下、d)、b)、a)と一重項酸素の付加がこの順に起こりやすいことが予測される。光励起したPT色素から酸素分子へのエネルギー移動は、色素のC=N二重結合が78.2度ねじれた三重項状態で起こり、ここで反応活性な一重項酸素が生じるものと推測される。発生した一重項酸素は、PT色素のアゾメチン部、および母核部に付加反応しやすいものと予想される。

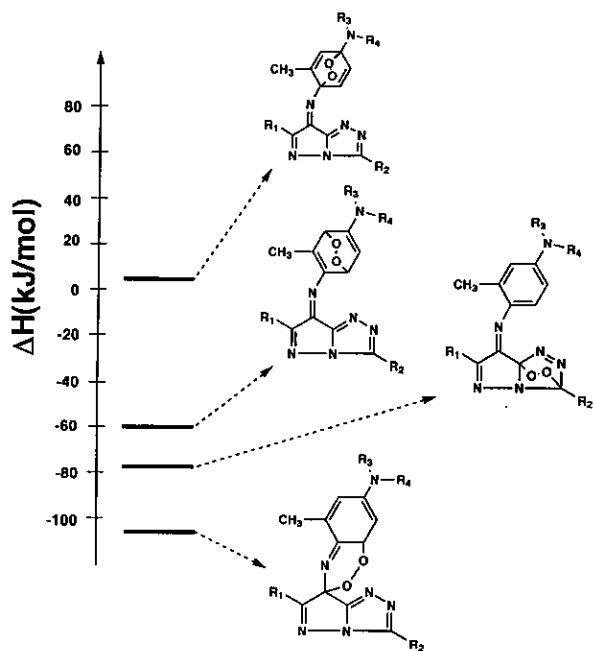


Fig. 10 Calculated heats of formation for 1, 4-cycloaddition.

3 まとめ

カラープリンターにおける発色反応性および発色色素の耐光性を計算機化学を利用して検討した。フェノールシアンプリンターの発色反応はフェノールアニオンの生成熱とロイコ色素の生成熱の差で定義される生成エンタルピーの値とよく相関することが示された。PT色素と一重項酸素が付加反応すると考えられる4つの部位での反応エネルギー変化を比較することにより、PT色素の光劣化しやすい部位を予想することができた。

実際のカラー写真系は、多成分で不均一系であり複雑な反応が起こる。そのため単一のモデルだけでは反応全体の把握には不十分であるが、ここで検討したような計算モデルの積み重ねにより全容が明らかになることを期待している。なお、これらの詳細は文献12、13を参照していただきたい。

●参考文献

- 1) L. K. J. Tong and M. C. Glesmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5164 (1968)
- 2) E. Pelizzetti and G. Saini, *J. Photogr. Sci.*, **22**, 49 (1974)
- 3) M. G. Evans and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 11 (1938)
- 4) J. J. P. Stewart, *JCPE-P 081*
- 5) A. Klami and G. Schuurman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 799 (1993)
- 6) K. Furuya, N. Furutachi, S. Oda and K. Maruyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 531 (1994)
- 7) P. Douglas, *J. Photogr. Sci.*, **36**, 83 (1988)
- 8) P. Douglas, M. Townsend and R. Ratcliffe, *J. Imag. Sci.*, **35**, 211 (1991)
- 9) H. H. Wasserman, K. Stiller and M. B. Floyd, *Tetrahedron Lett.*, 3277 (1968)
- 10) S. Ohshima, A. Uchida, S. Horiguchi, A. Suzuki, S. Fujisawa, and I. Oonishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 924 (1994).
- 11) M. J. S. Dewar and J. J. P. Stewart, *QCPE #455* (1990)
- 12) 押山智寛、台場信一、飯塚宏之、石井文雄、*日本写真学会誌* **59**, 129 (1995)
- 13) 飯塚宏之、台場信一、押山智寛、石井文雄、*日本写真学会誌* (1995) 投稿受理