

# 計算化学による高吸光係数イエローカプラーの分子設計

Computer Aided Molecular Design for Yellow Coupler of High Extinction Coefficient

台場 信一\* 押山 智寛\* 石井 文雄\*  
Daiba, Shin-ichi Oshiyama, Tomohiro Ishii, Fumio

The extinction coefficients of three kinds of acylacetanilide azomethine dyes were examined by molecular mechanic and molecular orbital calculations. The calculated numbers of stable conformers and oscillator strength were shown to be strongly related to the observed extinction coefficients of the acylacetanilide azomethine dyes. The 3-D optimized structures were obtained by a Monte-Carlo method. This technique could be applied to molecular designs of many azomethine dyes.

## 1 はじめに

カラーネガフィルムに要求される性能には、高画質化、忠実な色再現性、迅速処理適性、環境適性、低コスト化等の様々な特性がある。とりわけ、APS (Advanced Photo System) の導入による小型フォーマット化に対しては、ネガフィルムの薄膜化が上記目標を達成するのに有効な手段と考えられる。この課題への施策として、高吸光係数( $\epsilon$ )イエローカプラーを検討した。最近、分子計算を利用してシミュレーションを行い、新規構造の提案が行えるようになってきた。<sup>1)</sup> そこで、高 $\epsilon$ イエローカプラーの検討にあたり、新規な分子計算手法を開発して、新たな分子設計指針を得たので報告する。

イエローカプラーは、ネガ用としては反応性の高いベンゾイル型が使用され、ペーパー用としては画像安定性が高いピバロイル型が選択されていた。近年、新しいタイプのイエローカプラーとして、ジオキサソラン環状構造含有型やインドリニル型が開発されている。

Vittumら<sup>2)</sup>は、各種のベンゾイル型イエローカプラーについて、 $\epsilon$ の測定実験を行い、色素構造の自由度を減少させる構造について提言している。市嶋ら<sup>3)</sup>は、X線解析およびPPP-CI計算を用いて、インドリニル型イエローカプラーについて、ベンゾイル型を比較とし、アシル基が吸収に関与するCD部位とアニリド部位に対してなるべく直角にするように設計したと報告されている。ここでは、ベンゾイル型とインドリニル型を比較する場合のみを述べるに留まっており、構造タイプを拡張した場合の検討が必要であった。また、市嶋らの拡張となる小林らの研究<sup>4)</sup>では、ピバロイル型、シクロアルカン型の検討が追加されている。

量子化学では $\epsilon$ と相関する振動子強度を式(1)、(2)のように定式化している。

振動子強度は、遷移モーメントの2乗に比例する。こ

\* 素材開発センター

れらは、分子軌道法によって算出することが可能である。しかしながら、この値は色素分子の3次元構造に大きく依存しており、イエローカプラー色素のように平面性から外れる場合には、分子計算のみから正確に算出することが困難であった。

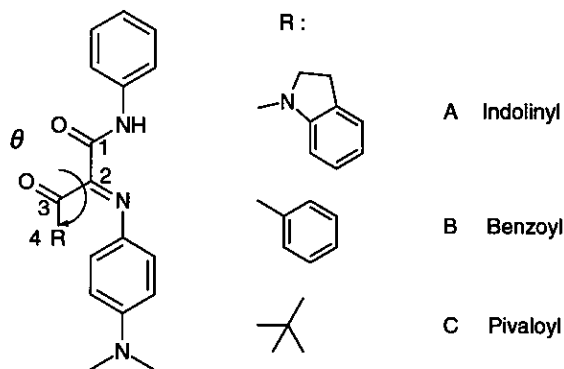
$$f = 1.085 \times 10^{11} \hat{D}_{G \rightarrow A}^2 \quad (1)$$

$$\epsilon \sim 10^4 f \quad (2)$$

$f$ : 振動子強度  $\hat{D}$ : 吸収する光の波数

$D_{G \rightarrow A}$ : 基底状態から励起状態への遷移モーメント

我々は、 $\epsilon$ を拡張性の高いシミュレーションをするために、イエロー色素分子の最安定構造の算出法、回転障壁の評価方法および分子軌道計算による振動子強度の算出法を検討したので報告する。



$\epsilon$ : Indoliny > Benzoyl > Pivaloyl

Fig.1 Typical yellow dye structures and the order of  $\epsilon$

## 2 吸光係数のパラメータ

### 2.1 アシル基の回転障壁

ピバロイル型、ベンゾイル型およびインドリニル型について、アシル基の回転によるエネルギープロフィールを算出した。置換アシル基とアゾメチン面の2面角を15度ずつ回転させ、各々の角度で2面角を固定化して、分子力場計算でエネルギーを算出した。最安定構造がある谷の幅が狭いほど $\epsilon$ が高くなることを期待できる。

#### [計算方法]

- Boltzmann Jump法<sup>5)</sup>を用いた最安定構造の抽出
- Fig.1の1~4原子を固定して2面角を15度間隔に設定
- 各角度においてMinimize
- 算出された生成熱の角度に対するプロット

Boltzmann Jump法は、Monte-Carlo法の一つであり、最安定構造を求めるために多くのコンフォーマーを発生させる方法である。初期構造について2面角をランダムに変動させる。すると、エネルギーの変動 $\Delta E$ が生じる。 $\Delta E$ が負の場合は構造が安定化されるので、そのまま採用される。また、 $\Delta E$ が正の場合、式(3)のFbと0~1の乱数との比較によって、新たなコンフォーマーの採用が決定される。これが指定回数まで繰り返されるのである。

$$Fb = \exp(-\Delta E / (RT)) \quad (3)$$

Fig.2でベンゾイル型とインドリニル型のエネルギープロフィールを比較すると、-90から55度においてインドリニル型の谷の幅が狭く、回転障壁が $\epsilon$ に関係していると考えられる。<sup>3)</sup>

ところが、今回のピバロイル型を含めた検討では、ピバロイル型が一番谷の幅が狭かった。 $\epsilon$ の大小を記述するには回転障壁を用いる手法だけでは不十分であると判断した。

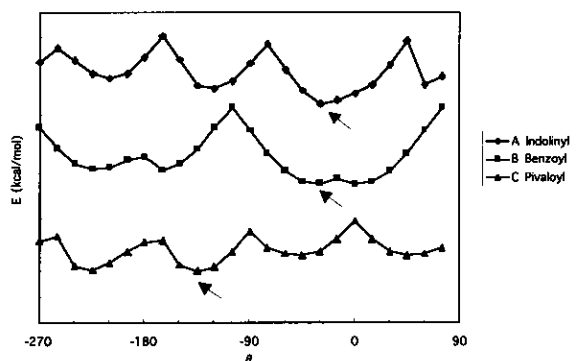


Fig.2 Rotation barriers of each acyl group

### 2.2 安定コンフォーマーの数

存在可能なコンフォメーションが少なくリジッドな構造が $\epsilon$ を向上させるとしたら、最安定構造のエネルギーに近い値をもつコンフォーマーは制限されるはずであり、その数をパラメータ化する試みを行った。

Boltzmann Jump法で発生した構造の中で、最安定構造のエネルギーから1 kcal/mol以内および3 kcal/mol以内に存在するコンフォメーションの数を $\epsilon$ と関連するパラメータとした。

Table 1 Number of stable conformers (a).

	< 1kcal/mol	< 3kcal/mol	$\epsilon$ in EA
インドリニル型 (Fig. 1-A)	2	3	24,000- 25,000
ベンゾイル型 (Fig. 1-B)	2	5	19,000- 22,000
ピバロイル型 (Fig. 1-C)	4	10	15,000- 17,000

この3つのタイプの安定コンフォーマーの数と $\epsilon$ の間に関係が認められた(Table 1)。この拡張性を検討するために、マロンジアミド型、シクロアルカン型を含めた5化合物について計算を行った(Table 2)。実測と安定コンフォーマーの数の間には、良好な相関があり、コンフォメーションが少なくリジッドな構造が $\epsilon$ を向上させることが言える。しかしながら、相関が若干低いため、別のパラメータの開発も必要である。

### 2.3 振動子強度

量子化学では、色素の吸収の場合、光遷移の振動子強度が、課題の $\epsilon$ に対応する。そこで、分子軌道計算システム CAChe<sup>6)</sup>のZINDO計算から求められる振動子強度Fをパラメータとして利用した。

最初、3タイプについて検討を行なった。通常のカChe計算(下記a-1)を行なっても $\epsilon$ と振動子強度では相関がなかった。次に、Boltzmann Jump法で得られた最安定構造を使って、構造変化をせずにZINDO計算を直接行なってみた(下記a-2)。

#### [計算方法]

- 構造の最適化
  - CACheにおいて、Edit、Minimizer、MOPAC/PM3での構造最適化。
  - Boltzmann Jump法での最安定構造の抽出
- ZINDOでCI計算(Configuration Interaction)。parameters INDO/1、CI level  $\pm 9$
- HOMO→LUMO遷移の振動子強度の算出。

Table 2 Number of stable conformers (b).

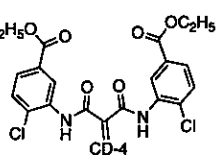
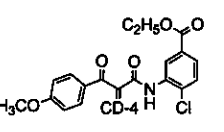
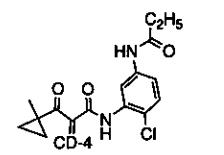
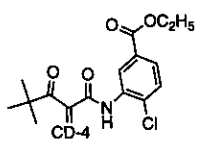
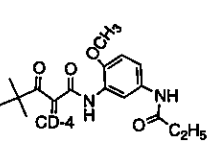
	Number of stable conformers		$\epsilon$ in EA
	< 1 kcal	< 3 kcal	
YD-1 	2	18	21,000
YD-2 	4	11	20,000
YD-3 	4	11	20,000
YD-4 	8	33	16,500
YD-5 	5	16	16,000

Fig.3に示すように、Boltzmann Jump 法を利用した振動子強度  $F$  と3つの代表的なイエロー色素であるピバロイル型、ベンゾイル型、インドリニル型に関して、 $\epsilon$  の実測値と良好な相関があることが示された。

そこで、前述の5化合物のイエローカプラーについて拡張したところ、ほぼ良好な相関が得られた。相関係数 0.765 であった(Fig.4)。

$$\epsilon = (20.69 \times F + 15.19) \times 1000 \quad (4)$$

$$n = 5, r = 0.765$$

BoltzmannJump 法で求めた最安定構造から算出される振動子強度が、ピバロイル型、ベンゾイル型、インドリニル型、マロンジアミド型、シクロアルカン型を含めた  $\epsilon$  の実測値と良好な相関であることが判った。幅広いカプラー構造に対して、有効な分子設計手法を見出した。

	Oscillator strength		$\epsilon \times 10^{-3}$ in EA(obs.)
	a-1) MOPAC/PM3	a-2) Boltzmann-Jump Method	
A Indolinyl	0.02	0.24	24.0
B Benzoyl	0.14	0.14	20.0
C Pivaloyl	0.06	0.10	16.0

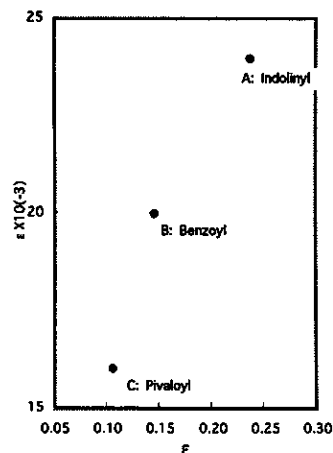


Fig.3 Observed  $\epsilon$  and calculated oscillator strength of 3 typical yellow dyes

	Oscillator Strength (F)	$\epsilon \times 10^{-3}$	
		(obs.)	(pred.)
YD-1	0.26	21.0	21.7
YD-2	0.19	20.0	19.6
YD-3	0.14	20.0	18.2
YD-4	0.11	16.5	17.3
YD-5	0.09	16.0	16.7

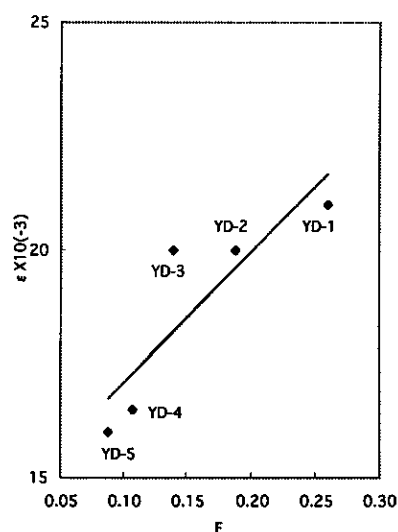


Fig.4 Observed  $\epsilon$  and calculated oscillator strength of 5 yellow dyes

### 3. まとめ

幅広いイエローカプラー構造に対して、Boltzmann Jump法で求めた最安定構造から、1ないし3 kcal/mol以内にある安定コンフォマーの数が少ないと $\epsilon$ を向上させ、Boltzmann Jump法による最安定構造から求めた振動子強度Fは測定値の $\epsilon$ と良好な相関であった。このことは、Boltzmann Jump法による最安定構造が現実の構造を示していると考えられる。

また、振動子強度は、基底状態と光励起後の双極子モーメントの遷移モーメントに比例するので、最安定構造が電子移動の容易さが必要である。そして、最安定構造がリジッドであることも因子となる。このようなイエローカプラー色素を設計することが今後の課題である。

#### ●参考文献

- 1) a) F.Ishii, S.Daiba, H.Iizuka, and T.Oshiyama, Konica Technical Report, 9, 87(1996)  
b) F.Ishii, S.Daiba, H.Iizuka, and T.Oshiyama, IS&T's 49th Annual Conference Proceedings, Minneapolis (USA), 243(1996)
- 2) G.H.Brown, J.Figuera, R.J.Gledhill, C.J.Kibler, F.C.McCrossen, S.M.Parmeter, P.W.Vittum, and A.Weissberger, J. Am. Chem. Soc., 79, 2919(1957)
- 3) N.Saito and S.Ichijima, 1997 International Symposium on Silver Halide Imaging, Victoria (Canada), 230(1997)
- 4) H.Kobayashi K. Yamada, Y. Yoshioka, H.Fukunaga, M.Ishihara, and K. Ogawa, International Congress on Imaging Science, Antwerp (Belgium), 223(1998)
- 5) Cerius2 ver3.5 Boltzmann Jump method produced by Molecular Simulation Inc.(1997)
- 6) CAChe ver3.9 produced by Oxford Molecular Group(1996)