

超原子価化合物によるハロゲン化銀の化学増感

Chemical sensitizing of silver halide by hypervalent molecules

宇佐川 泰* 羽生 武*
Usagawa, Yasushi Habu, Takeshi

In the recent graphic arts films, high image quality and high contrast are more needed for today's progress in digital photography. We have applied hypervalent molecules containing sulfur atoms to chemical ripening of silver halide in graphic arts films and found that these compounds having good sensitivity, high contrast and low fog.

1 はじめに

最近、写真画像分野にもデジタル化の波がおしよせて印刷感材においてもデジタルとの親和性が要求され高精細の画質が必要である。このような高画質を得るには高感度、硬調化の乳剤技術が必要である。

ところでハロゲン化銀の化学増感過程においては、含硫黄化合物が硫化銀を生成し、ハロゲン化銀粒子上に最適な感光核を形成させる。この感光核が露光時にハロゲン化銀より発生する電子のトラップサイトとなり銀イオンの還元反応を進め潜像核になると考えられている。

我々は増感能の優れた有機の化学増感剤を探索しているが、分子中にオクテット則の成立しないような結合で弱い結合を持つ超原子価化合物の内でも銀イオンとの親和力のある元素を持つ化合物に注目した。

これらの超原子価化合物は、原子の結合様式によっては銀イオンとの迅速な反応が期待でき、更に超原子価結合は置換基の影響を受け易いといわれているので、銀イオンとの反応性も置換基変化により精密に制御できるのではないかと考え、いくつかの超原子価化合物を化学増感剤として検討したので報告する。

2 超原子価化合物による化学増感

2.1 実験と結果

超硬調印刷感材のハロゲン化銀の化学増感過程において、Fig.1に示したように比較のチオウレア化合物1の他3種類の硫黄を含有する超原子価化合物2、3、4を各々等モル使用してハロゲン化銀乳剤の熟成を行った。

超原子価化合物は文献に従って合成した。¹⁾

ハロゲン化銀乳剤には超硬調印刷感材用の硬調化剤として耐拡散性アシルヒドラジド誘導体²⁾と、硬調化促進剤として耐拡散性アミン誘導体を同時に添加している。

このハロゲン化銀乳剤をフィルムに塗布乾燥後、ウェッジ露光を行って現像、定着処理を行った後、光学濃度を測定して各化学増感剤添加による特性曲線を得た。

*メディカル&グラフィック事業本部 MG開発センター

これらの特性曲線から、特性曲線上における光学濃度のカブリ+0.1からカブリ+1.5までの傾きとして求まる γ (ガンマ) とfog (カブリ) の関係を、公知のチオウレア化合物1と超原子価化合物2、3、4の各々についてまとめたのがFig.2である。

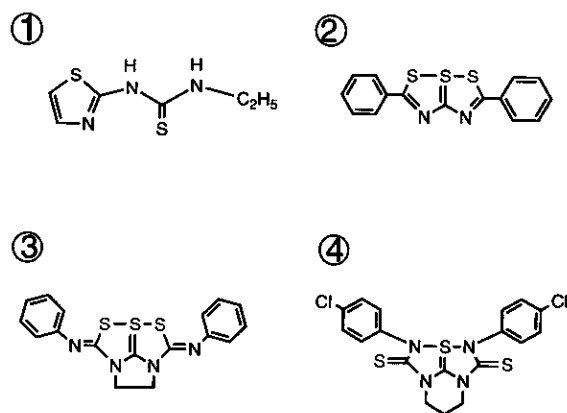


Fig.1 Thiourea molecule and Hypervalent molecules

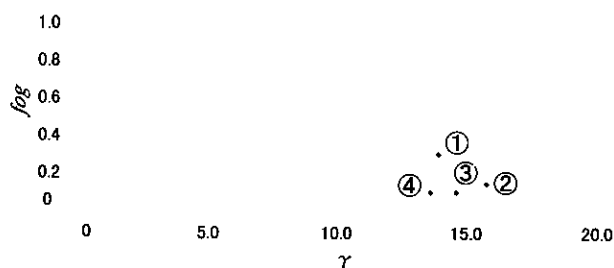


Fig.2 Relation between γ and fog

超硬調印刷感材のハロゲン化銀の化学熟成過程において、各化学増感剤添加による特性曲線及び特性曲線より得られたFig.2のデータから、今回テストした硫黄を含む超原子価化合物はいずれも公知のチオウレア化合物と同等の感度及び硬調化を示すことがわかった。

更にこれら超原子価化合物は、公知のチオウレア化合物に比べて相対的にカブリが低いという特性を有していることがわかった。

2.2 写真特性の考察

チオウレア化合物は銀イオンとの反応において硫化銀を生成することが知られているが、今回テストした硫黄を含む超原子価化合物も銀イオンとの反応により、各々次のような反応過程により硫化銀を生成しているものと考えている。

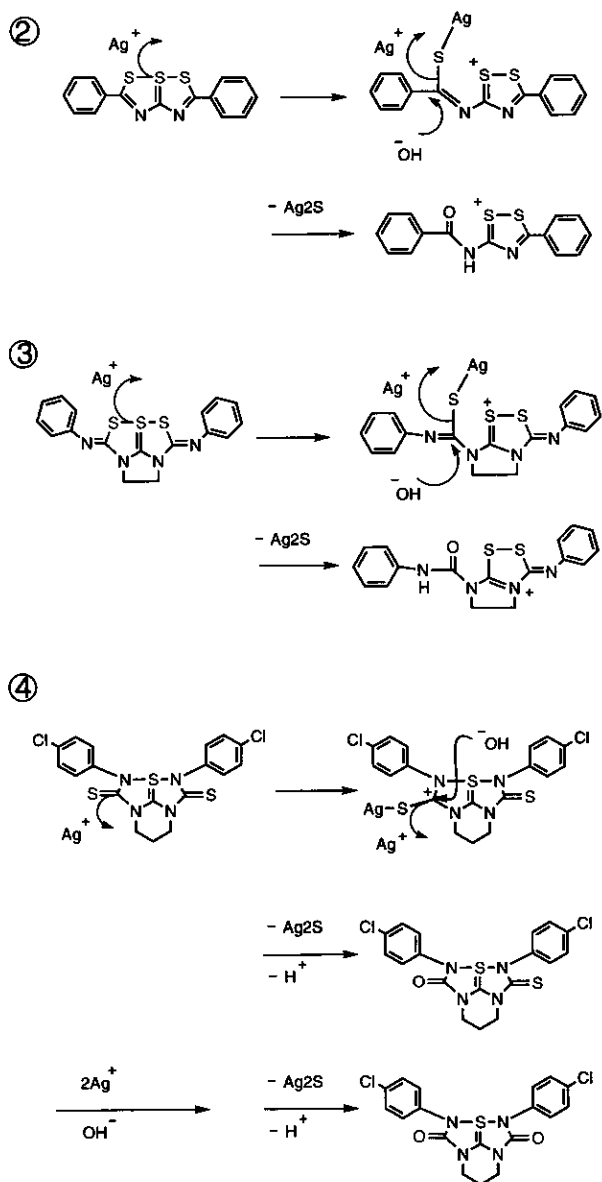


Fig.3 Reaction mechanism of Hypervalent molecules with silver ions

Fig.3の反応機構で推定したように、今回検討した超原子価化合物は、2、3のような超原子価結合が直接銀イオンと作用しその結合が開裂すると考えられる化合物

と、4のような超原子価結合が直接には銀イオンと反応していないと考えられる化合物であったが、いずれの化合物も化学増感作用を示した。Fig.3の反応機構に従って、2及び3の超原子価化合物は銀イオンとの反応で1モルの硫化銀を生成すると考えられるが、4の超原子価化合物は2モルの硫化銀を生成すると推定される。

4の化合物においては、超原子価結合に対しチオウレア基が銀イオンと優先的に反応して硫化銀を生成するものと考えられる。

2.3 超原子価化合物の特性

形式的にオクテット則を越える原子価電子を持つ典型元素化合物は超原子価化合物と呼ばれ、近年その分子構造、反応及び応用面において注目されている。

有機硫黄化合物には今回化学増感剤として検討したような超原子価結合を持つ化合物が存在し、これらの化合物の構造的な特徴は、硫黄原子を中心とした直線状 X-S-X 結合の距離が通常の単結合距離より 10%程度長いことでもかなり弱い結合である。このような超原子価結合は、3中心4電子結合の概念や硫黄の d 電子の寄与などを考慮することで説明されており、一般に超原子価結合は置換基や分子内、分子間の相互作用の影響を受け易いことが示されている。³⁾

3 まとめ

硫黄原子を含む超原子価化合物を、超硬調印刷感材用ハロゲン化銀乳剤の化学増感剤として適用し、これらの化合物が増感及び硬調化作用に優れ、カブリが低いことがわかった。

超原子価化合物への最適置換基の導入により、銀イオンとの反応性を制御し更なる増感の可能性を検討したい。

謝 辞

本研究にあたり多大の御助言を頂き御指導を賜りました大阪府立大学工学部応用化学科松村昇先生に感謝致します。

●参考文献

- 1) N. Matsumura et.al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 2419 (1988)
; N. Matsumura et.al., J. Heterocyclic Chem., 28, 221 (1991)
; N. Matsumura et.al., ibid., 32, 1269 (1995)
- 2) 特公平 8-33604 号 (コニカ)
- 3) 岩崎不二子, "分子性結晶の反応", 大橋裕二編, リアライズ社, 1992, p.245