

1H-ピラゾロ[5,1-c][1,2,4]トリアゾールシアンカプラーの開発

Development of a 1H-Pyrazolo [5,1-c] [1,2,4] triazole Cyan Coupler

鈴木 隆 嗣* 木 村 和 彦* 池 洲 悟*
Suzuki, Takatsugu Kimura, Kazuhiko Ikesu, Satoru

要旨

カルバモイル基が2つ結合した置換基を有することを特徴とする、発色性、色再現性、画像保存性に優れた新規な1H-ピラゾロ[5,1-c][1,2,4]トリアゾールシアンカプラーを見出した。合成法に関しても、従来法を全面的に見直すことにより、生産性を大幅に向上することができた。

Abstract

A new type of 1H-pyrazolo [5,1-c] [1,2,4] triazole cyan coupler which produces high coupling reactivity, good color reproduction, and enduring image stability has been developed. A salient characteristic of this coupler is that it has two carbamoyl groups combined with each other. Also of note is that productivity was able to be increased by adjusting the method of synthesis.

1 はじめに

数年前までは、写真プリントといえば、万人疑いなく銀塩写真のカラーペーパーのことを思い浮かべたはずであるが、最近では、画質の点でインクジェットの台頭が目覚しく、また、もともと画質のポテンシャルが高かった感熱転写（昇華）プリンターも一部、価格的に手頃になったこともあり、銀塩写真を扱う我々にとっては、これらのデジタル出力メディアは脅威である。そのような状況下、銀塩写真がこれらの出力メディアに対して優位性を保ちつつ、特徴を出していくためには、絶え間ない性能向上を実現していく必要がある。我々は、まず、銀塩カラーペーパーで用いられているシアン色材を改良することで、この課題に取り組むことにした。

一般に、赤色光領域に吸収をもつ化学構造を有する化合物の選択は極めて限定されている。その理由は、600nm以上の長波長領域まで共役系を伸ばし、かつこれより短波側の遷移レベル（不正吸収）を持たない化合物設計が難しいからである。さらに、合成済みの色素を用いる画像形成システム（インクジェット、感熱転写、電子写真等）に対して、発色現像段階で化学反応を起こして色素

画像を形成する銀塩写真で用いられる発色剤（カプラー）の構造設計はさらに大きな制約を受けざるを得ない。つまり、カプラーは、発色性、色調（色再現性）、生成色素の安定性（画像保存性）をすべて満足させる必要がある。

ところで、銀塩カラーペーパーの世界ではどこのメーカーも長らく赤色光領域用のシアンカプラーとしてフェノールタイプのカプラーを使用してきたが、色再現性の点で不十分であった。当社ではこの問題をクリアするべく、世界に先駆けて非フェノールタイプである1H-ピラゾロ[5,1-c][1,2,4]トリアゾールカプラー（以下、単にピラゾロトリアゾールカプラーという）を印刷検版用の特殊感材に実用化し、大幅な色再現性向上に貢献している¹⁾。しかしながら、画像保存性が不十分であり、また、合成生産性の問題があった。今回、我々は新規なピラゾロトリアゾールシアンカプラーを用いることで、これらの課題をすべて克服することができたので、これについて報告する。

2 ピラゾロトリアゾールカプラー

ピラゾロトリアゾールカプラーは緑色光領域用のマゼンタカプラーとして十数年前に当社のカラーペーパーに実用化された²⁾。これもやはり、それまで用いられていた5-ピラゾロンカプラーの色再現性を大幅に向上させるものであった。ところで、過去に我々は不正吸収は母核に支配されるもので置換基には依存しないと考え、マゼンタのこの母核に着目し、置換基を工夫することにより発色色素を長波化し、吸収スペクトルを赤色光領域に大幅にシフトさせることを試みている。

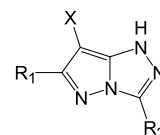


Fig.1 Structure of the pyrazolotriazole coupler

ピラゾロトリアゾールカプラーと発色現像主薬から導かれるアゾメチン色素は、電荷移動型のCT錯体であるため、LUMOが存在するカプラー部に電子吸引基を導入す

*コニカミノルタテクノロジーセンター(株) 材料技術研究所
素材技術開発室

ることで極大吸収波長 (λ_{\max}) の長波化が可能と考えられる。実際、 SO_2 、 CF_3 基のような電子吸引基をカップラー部に導入することで良好なシアン色素を形成することが見出されていた³⁾。しかしながら、これらのカップラーは反応点の電子密度が減少することによる発色現象主薬との反応性(カップリング活性、発色性)の低下という、実用上の欠点があった。我々は、分子内水素結合を用いた共役系の拡張という手段で長波化と発色性のジレンマを解決した。具体的にはピラゾロトリアゾール母核の6位にCONH基という弱い電子吸引基を用いることに依った。CONH基による分子内水素結合の検証に関しては、先行文献の記すところである⁴⁾。

以上のように、分子内水素結合を利用することでピラゾロトリアゾールカップラーの発色色素を赤色光領域まで長波化することが可能となったが、置換基として単純なCONH基が結合しただけでは良好な色調という観点では若干不十分であり、結局我々は下記のカップラー(PTカップラー)を見出し、実用化することができた。PTカップラーから導かれる発色色素の場合、最大モル吸光係数(ϵ_{\max})がフェノールタイプのカップラーから導かれるものに対して2.5倍程度あるため、カップラー自体の添加量を削減できるという大きなメリットも有している。

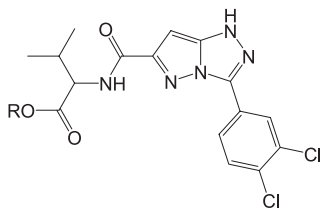


Fig.2 Structure of the PT coupler

3 検討結果

3.1 写真性能

PTカップラーは、活性点が水素原子で置換されている、いわゆる4当量カップラーである(1モルの色素が生成するのに4モルの銀を消費する)。一方、カラーペーパーにマゼンタカップラーとして実用化されているピラゾロトリアゾールカップラーは2当量カップラーであり、一般的に塩素原子が置換されている。4当量カップラーと2当量カップラーは消費する銀の量が異なるが、資源節約という点で2当量カップラーの方が好ましく、ピラゾロトリアゾールシアンカップラーとしても2当量化が望まれていた。これを達成するため、単純にPTカップラーの活性点に塩素原子を導入し、2当量カップラーにしたところ(PT'カップラーと称する)、大幅に発色性が低下してしまった。

参考までに、PTカップラーとPT'カップラーのpKa値(酸解離定数)を以下に記す。pKa値はプロトン解離後のアニオ

ン性化合物の発色現象主薬との反応性の目安になるものであるが、PT'カップラーの発色性の低下は、このpKa値の低下によるものと推測している。

Table 1 PT and PT' coupler pKa data

カップラー	pKa
PT	8.8
PT'	7.8

従って、我々はこのような単純な発想から脱却し、2当量カップラーでも良好な発色性を有するものを見出す必要があった。一方、PTカップラーから生成する色素の画像保存性は不十分なものであり、この点においても改良が望まれていた。今回、鋭意検討した結果、新たに2当量のピラゾロトリアゾールシアンカップラーでも良好な発色性を有するカップラーとして下記のカップラーを見出すことができた。このカップラーは、ピラゾロトリアゾール母核の6位にカルバモイル基を2つ有することが構造上の特徴であり、今後、DCカップラー(Double Carbamoyl Coupler)と呼ぶことにする。

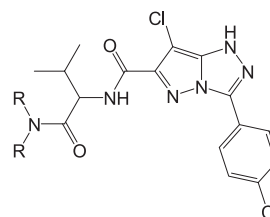


Fig.3 Structure of the DC coupler

次に、DCカップラーの写真性能を、PTカップラーとの比較で以下に記す。

1) 良好な発色性

同一銀量で評価したとき、最大濃度(Dmax)が約30%向上した。これは2つのカルバモイル基を有するDCカップラーにより、適切なpKaと2当量化の両立が達成できたことによるものと推測している。

2) 良好な色調

下記に、酢酸エチル溶液中のPTカップラーとDCカップラーから誘導されるPT色素、DC色素の λ_{\max} 、半値幅及び ϵ_{\max} を示した。DC色素は半値幅が狭いうえ、 ϵ_{\max} が20%向上し、良好な色素であることがわかる。

Table 2 PT and DC dye absorption data

色素	λ_{\max}	半値幅	ϵ_{\max}
PT	615nm	83nm	60500
DC	615nm	81nm	72600

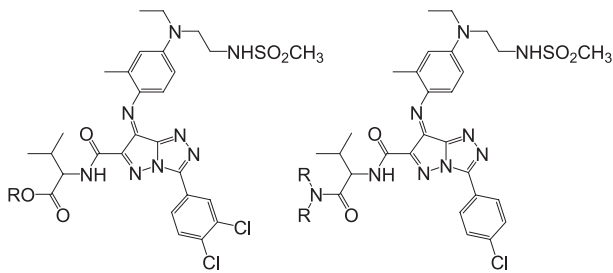


Fig.4 Structures of the PT and DC dyes

従来、ピラゾロトリアゾール母核の6位にCONH基を有する色素は平面性が高く凝集しやすいため、2色性（高濃度部と低濃度部の色調が異なること）が現れるという問題点があったが、PT色素も同様の問題点を有していた。一方、今回開発したDCカプラーから導かれるDC色素は2色性が小さい。これは立体的に嵩高い基を有するために凝集しにくい構造となっているからと考えられ、このことは下記のBoltzmann Jump法⁵⁾による分子計算の結果からも支持されるものである（分子内水素結合も確認できる）。色素の凝集性を下記のように定義した時、PT色素からの改良の度合いは、約50%であった。

凝集性：カプラーを写真評価したときに得られる反射の分光吸収曲線を規格化した後、最大吸光度に対して80%の吸光度の位置における吸収曲線の長波側と短波側を結ぶ幅に関して、反射濃度を0.5から1.2へ変化させたときの変化率(%)として規定する。

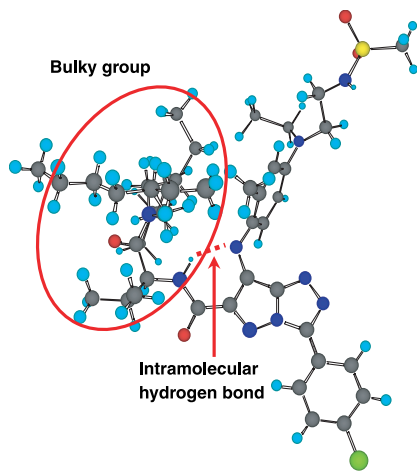


Fig.5 Calculated conformation of the DC dye

次に、従来のフェノール系シアンカプラーから生成する色素とDC色素の分光吸収曲線の比較を、写真系で評価した際の反射スペクトルの比較として以下に示す。これを見るとDC色素は青色光領域および緑色光領域の吸収が小さく、色再現性向上に貢献していることがわかる。

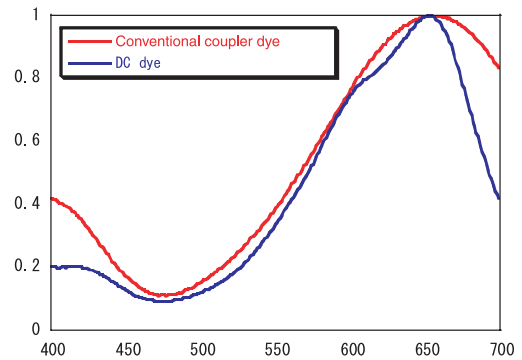


Fig.6 Absorption spectra of the conventional coupler and DC dyes

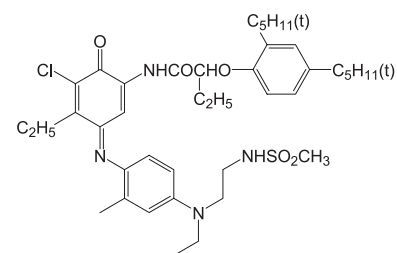


Fig.7 Structure of the conventional coupler dye

3) 良好な画像保存性

現像処理後、残存するカプラーが生成色素の画像保存性に悪影響を及ぼすことがある。一般に4当量カプラーは黄色汚染（イエローステイン）を起こし易い⁶⁾。2当量カプラーであるDCカプラーはPTカプラーに対してイエローステインを約40%低減している。

以上、1)～3)で述べてきたように、DCカプラーは性能面で従来のPTカプラーを超えるものであり、カラーペーパーに適用可能なポテンシャルを有するものである。

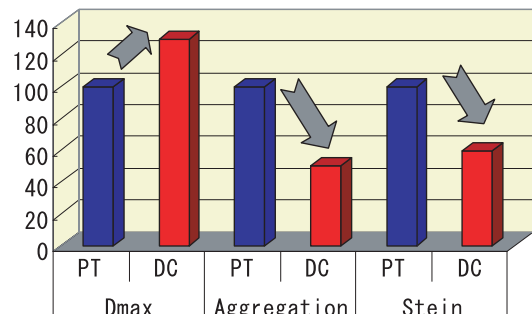


Fig.8 Performance improved by the DC coupler

3. 2 合成法

前にも述べたように、ピラゾロトリアゾールシアンカプラーの合成生産性を向上させなければならない。我々は、従来採られている合成ルートを抜本的に見直し、大幅な生産性向上を可能にするルートを見出したので、それについて説明する。

ピラゾロトリアゾール母核を構築する際、下記に示すA、Bどちらの環を先に合成するかが問題となるが、付加価値が高い試薬を後に使用の方が生産性上有利である。つまり、R₂の付加価値が高い場合はA環を、R₁の付加価値が高い場合はB環を先に合成の方が有利である。

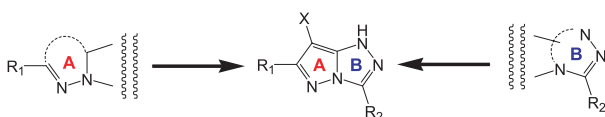


Fig.9 Strategy for synthesis of the pyrazolotriazole nucleus

以下のスキームは、DCカプラーの中間体Sを合成するために検討した中で、代表的なルートを記載したものである。従来採られていた合成法はルート(A)であったが⁴⁾、各工程とも収率がわるい上、DCカプラーはR₁の方が付加価値が高いために本来B環を先に合成するのが有利であるが、ルート(A)はA環を先に合成する方法であった。このように従来法は合成生産性の低いものであった。

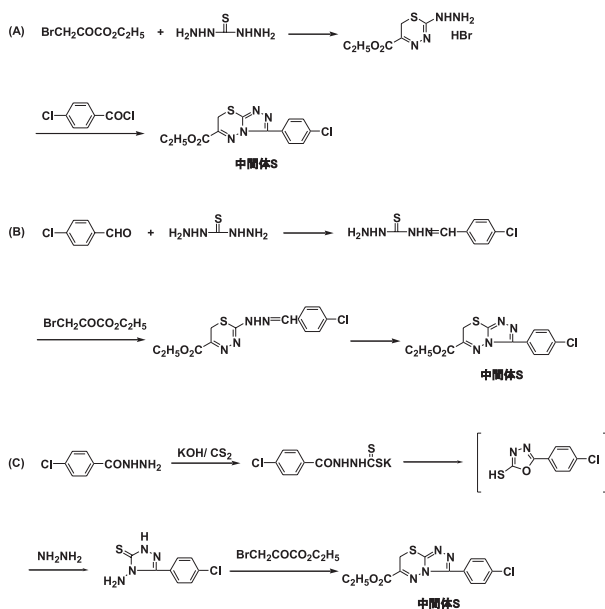


Fig.10 Synthetic route for Intermediate S

これら3つのルートについて、ルート(A)を基準に中間体Sまでのトータル収率を比較したのが以下の表である。ルート(C)が収率的に最も有利であり、さらにB環を先

に合成するという点も併せて非常に優れた合成ルートを見出すことができた。

Table 3 Overall yields of new and conventional routes

Route	A	B	C
Overall	1 (control)	1.2	2.5

次に、中間体Sからピラゾロトリアゾール母核を合成する方法について説明する。下記のように中間体Sを無水酢酸で処理し、その後酢酸中、ヨウ化カリウム/亜リン酸/臭化水素酸で処理することによりピラゾロトリアゾール母核である中間体Tを合成する⁷⁾。

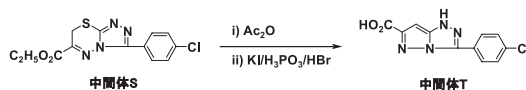


Fig.11 Synthetic method for Intermediate T

従来は化学量論量以上のヨウ化カリウムを使用していたが、詳細な検討により、触媒量という少ない量で同等以上の生産性を達成することが可能となった。

以上のように、中間体S及びTの合成生産性向上の結果について述べてきたが、これら以外の部分についても検討を行い、結果的にPTカプラーに対して飛躍的な合成生産性の向上を達成することができた。

4 まとめ

今回我々は新規なピラゾロトリアゾールシアンカプラーを見出し、写真性能に関しては大幅な性能向上を、合成に関しては大幅な生産性の向上を達成することができた。更には、DCカプラーの溶解性が良好なことによる生産時の有機溶媒量の削減、高εmaxであることによるカプラー使用量低減に基づく総オイル量の削減、及び2当量カプラーであることによる銀量削減とあわせてカラーペーパーの性能向上に大きく貢献することができた。

●参考文献

- 1) 細井美幸、山本敏行、大川内進、Konica Tech. Rep., Vol.12, 105 (1999)
- 2) 金子豊、日本写真学会誌、56、301 (1993)
- 3) 北弘志、金子豊、立花喜美江、日本写真学会年次大会講演要旨、1990、p.124
- 4) 池洲悟、福田光弘、V.F.Rudchenko、金子豊、日本写真学会年次大会講演要旨、1998、p.110
- 5) Cerius2 version3.5 Boltzmann Jump method produced by Molecular Simulation Inc. (1997).
- 6) “写真の保存・展示・修復”、日本写真学会画像保存研究会編、武蔵野クリエイト、東京、1996、p.55
- 7) 池洲悟、渡辺柳三、仲川敏、日本化学会秋季年会、1998、講演番号2P1A197