写真化学における有機化合物の応用

How to Use Organic Compounds in Photographic Industry

大 庭 成 一*

Seiichi Ooba

I. は し が き

感光材料に関連する写真化学工業は精密品の組立工業であつて、その精密部品の品種は大部分が有機化合物である。各部品について解説を述べると、それぞれが相当な記事となつて、専門領域外の人が輪郭を知るには徒勞であろうし、また写真化学の研究者を対象にして解説する必要もないから、Chem. Abst. の孫引き集のような各部品の材料化学の総説記事はやめて、トピックのみを選ぶこととする。しかし微力の上に種々制約を受けているので、正確に選べないかもしれないが、主観に偏することを警戒しつつ、問題点をとらえ概要を述べてみたい。

なお各論については、幸いに詳しい邦文の解説を散見するから、文献を紹介するにとどめておく¹⁾。

II. 総 論

感光材料を通信回路として考えて、通信技術で著しい成果を収めた情報理論を導入して考察することが行われているが、増幅率をあげるに有機化合物が大きな役割を演じている。それは有機化合物のそれぞれがもつ特有の物性によつていて、有機化合物の写真化学への応用というわけである。どんな化合物が役立つかということは、有機化合物の個々の物性の探索研究の成果によらねばならない。一方有機化合物は次々と新しい化合物が数多く合成されてゆき、またその合成方法も研究され、ついで工業化されて容易に入手できるようになり、最近それは加速的に進歩している。しかし物性値についての知識は同時にはほとんど得られない。特に、化合物の分離確認を目的とするときは別として、わが国内の報文、商品説明書においてはこの点にあまり関心が払われていない。ということは研究と生産が分離している点と、外国製品への追従のため標準品と同等であればよいことに帰因し

ていると私は推察している。いま述べた有機化合物の物性値とは何をさしていつているかという、融点、沸点、比重、粘度、溶解度、蒸気圧、屈折率、透電定数、解離定数、分光吸収等である。有機化合物の応用面を探す場合には、やみくもに手あたりしだいにぶち込んでみるよりは、この物性値をよりどこにするとよいわけであるが、値を知るためにわざわざ合成を改めて行う重複がくりかえされている。感光材料工業も製品の改善のためにこのくりかえしを始終やつている製造工業の一つである。

感光材料工業は製造工業のうちでは製造工程中に化学反応が行われて製品が生じる染料、肥料等とは異なり、塗料、香料等に近い調合加工工業とでも呼ぶ二次加工産業に属していて、主原料は基礎産業より供給をうけている。先に述べた増幅率をよくするために、多数の人材を要して合成研究をした成果の副原料を、少量ずつ多品種自家生産を行つている。これらの副原料を市場より求めるには写真用に適する品質特性の薬品を常に得るのが困難なことで、世界的に技術の取引を行わない秘密保持の風習がきびしいためである。

工業としての性質上、有機化合物の特性を生かして、どんな化学構造の化合物が写真工業で利用されているかという点を述べると興味を与えるが、合成化学反応の面より見るとすなわち有機化合物と有機化合物との反応自体については興味あるものは少ないようで、有機化合物と金属との反応、特に銀イオンまたは金属銀との挙動についてはくわしい知識を必要としている。だが理論的知識は少なく、経験法則をつみかさねていて、それも学術報告ばかりでなく特許明細書などより得られているのが現状である。今一つに、理論的に取扱われるまでにいたつてない理由は、潜像の本体はなにで、どうして形成され、また現像されるのか、写真はなぜ写るのかということの解明が進んできたとはいえ、まだまだ疑問の点が多いからである。

感光材料の要素はハロゲン銀の微イオン結晶 (0.1~

*富士写真フィルム研究所長代理 (神奈川県足柄上郡)

で約 520 m μ まで感じる)。この色盲を助けるのにシアニン色素が使用され、整色（パシクロ）増感、さらに赤外部（製品としては吸収極大 820 m μ ）にまで感光域が広げられて色増感される。また現在実用されている天然色写真術は青、緑、赤の三原色に分離露光する方式であるが、三原色になるべく重なって感光せぬように分離して感光する特性のシアニン色素を選んで使用している。

どうしてシアニン色素が特にハロゲン銀の感光域を増大するのか、この説明は、色素分子が平面構造をとつたものがよくて、色素分子がハロゲン銀粒子表面に吸着する、その吸着が色素量が希薄な場合は平面で吸着しているが濃度が増すと長方形の平板状の色素の長辺で粒子表面に対しほぼ直角に吸着が起り、平板が層をなして配列吸着を起す特徴がある。そして色増感効果は粒子面の 1/2~1/3 が色素でおおわれると極大になる。色増感する波長域は色素の溶液の吸収波長より短く、色素の固体が示す分光吸収域に相当する波長を色増感する。その作用機構としては、ハロゲン銀のイオン結晶の格子欠陥部に色素は吸着しやすく、色素分子の π -電子と格子欠陥との相互作用による化学吸着が起り、色素に光吸収が起つた場合に、エネルギーの共鳴遷移が起り、結晶には光電子と正孔ができると説明されて、色素分子が光で励起されて電子を直接に結晶に放すとは解釈されない。

これらのシアニン色素は、反面感光度を低下するものの方が多くて、適当なものが少なく、使用方法の改善も主要問題であるが、新しい化学構造のものの探究をつづける理由もこの辺にある。

1. シアニン色素の合成法 色素の共役系を構成する両核を、たとえば出発物質としてキノリンのヨウ化エチル塩のごとき活性水素原子をもつた塩基の第四級塩を、カセイアルカリ、炭酸アルカリ、その他アミン、ピリジン、ピペリジン等の縮合剤を使つて、縮合させて色素を得る。初期に使用されたエチル赤(2)の構造式は次のとおりである⁹⁾。生成された色素分子の塩は、両端の窒素原子が二重結合で共役しており、二つの極限構造の間で共鳴している。

1,1'-Diethyl-2,4'-cyanine iodide

シアニン色素の両窒素原子間のビニレン基が1ケ増す

と、吸収スペクトルの極大の位置は 100 m μ 近く長波長に移動する。メチン鎖の増す手段に *o*-ギ酸エステルやジフェニルホルムアミジンをを使う方法が古くから知られている。

上記のように中間体の第四級塩が活性水素を放し縮合する反応に代つて、その後エタンチオールを飛ばして縮合する反応が応用される例が多くてできた¹⁰⁾。

また、このアルキルチオ誘導体を経ずに、メルカプト化合物をアルカリ水溶液中で H_2O_2 または NaClO で酸化¹¹⁾したスルホン酸誘導体を中間にとりだし色素を得ている¹²⁾。

2-メチル、2-メルカプト誘導体の代りに、2-アミノベンゾチアゾールのような2-アミノ誘導体を出発物質とする一般合成法が発表された¹³⁾。

第四級塩の核もつぎつぎと新しい化合物がでて、新しい組合せの対称シアニンの色素数がふえてくる。その一例としてキノリジン核をもつ珍しい中間体を作り、次のとき色素ができた¹⁴⁾。

2. シアニン類似色素 シアニン色素のように第四級アミンの塩でなくて、両核の一方の窒素原子がカルボニル基になり、窒素原子とカルボニル基を結ぶ炭素原子の数がシアニンと異なり偶数個である、類似な一群の色素(メロシアンという)があつて、シアニン色素同様に増感色素として使用されるが、分光吸収波長域がこの色素の場合は短かく、実用には緑感層のオルソクロマティック用に使われる。無極性溶媒にも溶ける特徴がある。

縮合反応はカルボニル基の隣に活性メチレンをもつた複素環式化合物を出発物質とし、ローダニン誘導体が反応性が強いので多く使用される。合成条件はシアニンの場合とあまり変わらない。この種の色素は次のように分極した極限構造との間で共鳴していると考えられている。

さらに三つの核をもつたメロシアンも現われた¹⁵⁾。

5-(2-(3-Ethyl-2-benzothiazolynilidene)-1-methylethylidene)-1-methyl-2-thiobarbituric acid

5-[Bis(3-ethyl-2-benzothiazolynilidenemethyl)-methylene-1-methyl-2-thiobarbituric acid

共役系の途中に窒素原子が入ったアザメロシアン系色素はあまり多く知られていないが、ピラゾロン核を使った次のような色素がある。この色素を単独で写真乳剤に加えても増感作用はほとんどないが、他の色素と併用すると増感する強色増感作用(Supersensitizing)をもっていると報告されている¹⁶⁾。これも非イオン化の色素である。

V. 乳剤添加剤

写真用ゼラチンには二つの働きがある。

1. 保護コロイドとしてハロゲン銀粒子を分離させ現像処理のときに薬剤の水溶液を容易に浸透させる。
2. ゼラチン製造方法が改善され、写真性能を向上する品種のゼラチンが製造された。特に写真用ゼラチンと呼んでいる。この性能はゼラチンタンパク中に混入する微量有効物質の特性による。

この写真用ゼラチンの品種が細分検討されて、増感ゼ

ラチンと抑制ゼラチンとに分類されている。抑制ゼラチンとは写真高感度の高いハロゲン銀ゼラチン乳剤を作ろうとするときカブリを生じ保存性を損じる。これを改善するには増感ゼラチンのみ使わずに抑制ゼラチンを併用することが必要であつて、また抑制ゼラチンを多く使いすぎると感光度は逆に低下する、この両者のつり合いのとれた使い方が肝要とされている。これら写真用ゼラチンは原料の骨、皮中のコラーゲンより抽出製造する工程の改善により得られるから、上記のような写真特性は天然に存在する微量有効物質によるものである。

この微量有効物質の本体の究明は完成されていない、一種の化合物ではなく、核タンパク質の分解物類が主な働きをしているだろうと推察される実験結果を私は報告しているが¹⁷⁾、人工的に天無物と同等の働きをする物質の探究が行われ、種々な有機化合物が有効であることが解明されている。

言いかえると、この作用はハロゲン化銀結晶粒子の表面に潜像をきわめてできやすくすることであつて、結晶粒子の表面の格子欠陥に硫化銀とか銀の微小な核ができ、これが表面潜像の形成を促進しているわけで、化学物質による増感であるので化学増感と呼ばれている。構造の明らかな有機化合物ではチオ尿素誘導体は増感剤として古くから知られていて、結晶表面に吸着してチオ尿素の銀塩を作りさらに分解して硫化銀を与える¹⁸⁾。

写真乳剤製造ではイオウ増感と呼ばれていて、増感型ゼラチン中には主として硫化銀を与えやすい型の有機イオウ化合物が微量に含有されていると考えられている。

同じくゼラチンには還元性物質が含まれていて、結晶表面に還元銀を与える。これはイオウ増感に対し還元増感と呼んで細別しているが、人工的には第一スズ塩化物、亜硫酸塩等の無機物以外にヒドラジン、アミン、アルデヒド類、その他、糖が知られている。

先に述べたように感光度を増そうとするほどカブリを発生しやすいので、製造技術上の困難が伴ってくる。これを防ぐに、抑制剤、カブリ防止剤、安定剤等の総称で呼ばれて使われる化合物がつつぎと見だされて、わが国でも研究が盛んである。これらの物質は複素環式化合物で銀イオンと難溶性の銀塩を作る特性をもっている。カブリの発生を防ぐ作用はやはり結晶表面に吸着が起る

ことが必要条件であるから。

次のようにして合成されるトリアザインドリジン系化合物のアルキル基(R)を種々変えた誘導体をハロゲン

銀写真乳剤に加えた試験結果では、安定剤として $\text{R}=\text{CH}_3$ 化合物が良好であつて、銀塩の溶解度積は 6.4×10^{-12} (30°C, pH 7.5) である。R を大きくすると、いつそう難溶性になり、奇数炭素の銀塩の方が溶解度が偶数炭素のものより高いというおもしろい結果がでている¹⁹⁾。

ベンズイミダゾール類はカブリ抑制剤として広く使用される。次のイミダゾール類について、ハロゲン銀写真乳剤のカブリを防止する作用を比較した結果と、銀電位滴定法による銀塩の溶解度の測定結果の順位は平行で下記の右に記したもののほど防止作用大で、銀塩は難溶性を示す²⁰⁾。

これらの化合物は窒素原子がプロトンを失つて銀イオンと塩を作る。ほかにメルカプト型のイオウを含んだ含窒素化合物の場合はメルカプト銀塩として結晶する、2メルカプトベンズイミダゾールはきわめて難溶性の銀塩を作り、溶解度積は 6×10^{-16} (50°C, pH 9.0) でヨウ化銀よりも溶解度積が小さい値を示していて、カブリ止め作用は強烈である。メルカプトピリミジン類も抑制剤として名高い²¹⁾。いずれも銀塩がチオ尿素の場合のように分

解して硫化銀を与える反応が進まず銀塩が安定であると、増感剤と対抗する抑制作用を示すわけである。

有機化合物と銀イオンとの反応性と、その有機化合物の写真乳剤性の相関性が認められたので、有機化合物の

水溶液中に銀極を立て、溶液中に硝酸銀を加えていつたときの電圧の変化を記録し、電圧、銀イオン量沈殿の変物より解析する銀電位滴定法の研究が菊池教授²²⁾により進展したのでデーターの整理に非常に役立つ。

VI. カラーフィルム

銀粒子の濃淡で画像を表現する白黒写真に代る色彩写真の広く実用されている方式は、減色法の三原色、すなわち黄、シアン（青緑色）、マゼンタ（赤紫色）の色素量の濃淡で画像を形成する方法である。

1. 発色式天然色写真 撮影に使用するフィルムには、やはりハロゲン銀ゼラチン乳剤が感光性がすぐれているので使用され、露光されたハロゲン銀粒子の酸化作用を利用し、逆にいえば還元剤である現像薬の酸化生成物と発色剤（カップラー）が反応（カップリング）させて色素を作らせる。この発色した色相になるべく純度がよい上記の三色を与えるような化合物（発色剤）を選び、この三色を重ね合わせて濃淡で色画像を作る。

有機化合物の光化学反応を利用して写真像を作る考案はあるが、現像処理のように光量子に対する色像の改量を、増幅拡大する工程が中間にないので、やはりハロゲン銀を媒介として使用することになる。

露光した銀塩を現像する発色用の現像薬には、*p*-フェニレンジアミン系が多く使用され、この現像薬自身は潜像で酸化されるわけで、その酸化生成物の量は露光量に比例する。この酸化化合物の構造、および酸化機構については、研究が進んでいるので後で述べるが、この酸化生成物とさらに反応（カップリング）して色相をもった化合物を与えるようなフェノール誘導体や、活性メチレン基をもった化合物が発色剤として使用される、ちょうどアゾ染料のジアゾニウム塩とカップリングするナフトール類などの場合と類似して、建染メと似かよっている。これを写真では発色式天然色写真と呼んでいる。

化学反応を一般式で表わすと次のようになり、アゾメチン、インドアニリンと呼ばれる色素が得られる。

カップラーの X, Y は種々の陰性原子団を示していて、組合せによつて色相に変化を与える。

実用上では、三つの色素はそれぞれシャープな（吸収帯の中のせまい）分光吸収を示すほかに、発色濃度が高いことが必要である。しかしアゾ染料その他に比して耐光性のよいものが得にくい欠点がある。一般に多く使用

されているカップラーの化学構造は次のとおりである。

黄色を与えるカップラーは、非環式の α -ケトメチレン ($-\text{CO}\cdot\text{CH}_2-$) が基本構造であつて、アセト酢酸エステル、ベンゾイル酢酸エステル、アシルアセトアニリド系のものが色濃度が高く、ベンゾイル酢酸アニリド誘導体がよく使用されている。

複素環をもった珍しい型をあげると。

シアン（青緑色）を与えるカップラーはフェノール誘導体であつて、*p*-位置にカップリングしてキノンイミン型のシアン色素を作る。クレゾール、 α -ナフトール、2,4-ジクロロナフトール、1-オキシ-2-ナフトエ酸アミド、等があるが最後のものがすぐれている。

マゼンタ（赤紫色）カップラーには環式の α -ケトメチレン ($\text{CO}-\text{CH}_2$) 化合物、または α -シアノメチレン誘導体であるが、シアン酢酸エステル、マロンジニトリル、*p*-ニトロフェニルアセトニトリル等が使われ、これらの化合物が現像薬の酸化生成物とカップリングしてマゼンタ色素を生ずる。環式化合物としてはクマロン、チオインドキシルがあるが、ピラズロン系が重要である。

今述べたカップラーはすべてフィルムのゼラチン乳剤層に加えておくと、現像、水洗、定着等の処理工程でゼラチン中を浸透して発色色素が混じて色層を作らないから、ゼラチン中を拡散しないくふうをして、写真乳剤中に加えられるようになった。内型発色式色彩写真はこれである。アグファカラーで発表されているカップラーは次の化学構造をもっている。

このように長い脂肪鎖をつけて耐拡散性を与える方式以外に、水に難溶性のカップラーを高沸点有機溶媒を含んだ溶液として硝化綿その他のポリマーに混じったものを写真乳剤中に分散させるのがイーストマン・コダックの方式で、使用されるカップラーには次の化合物がある。

2. 発色の機構 色素を1分子生成するに必要な銀塩は4原子であることが実験的に認められている²³⁾。(1)しかしカップラーの縮合位置に置換基が入っている場合には、この基の脱離カップリングが行われ、この時には銀塩は2原子で色素1分子を与える。光電的に銀量と発色の関係がジクロルナフトールについて検討されている²⁴⁾(2)。

脱離カップリングはハロゲン以外に $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ 等の基が置換している場合も起る。同様な離

脱はフェノールのジアゾカップリングの際にも知られていることである。現像薬の酸化生成物とカップリングするこれらの反応は吸電子的なものであつて、カップリングする位置に十分高い電子密度を与えるような置換基があれば脱離カップリングが起きると思われる。しかしカップラーの構造の影響もあつて、次のように同じ置換基でもフェノール(3)は脱離が行われず、ナフトール(4)の場合は活性である。

(4)の化合物はアゾ基をもっているのので有色カップラーである。これらを色補整用のマスキングに使用する案がある。

現像薬のカップリング可能な酸化生成物の型については次の4種が考えられ、報文が出ている。

ニトロソ体 ヒドロキシルアミン体 キノイミン体 セミキノン体

ニトロソ化合物とカップラーを実際に反応させてみても緩やかな条件では色素がでにくいから、今では中間体とは考えられていない。

ヒドロキシルアミンについては、*p*-ニトロソジメチルアニリンを塩化アンモニウムの存在下に亜鉛で還元して単離できたと報じ、色素を作つたと述べているが、その後の研究が続けられていない²⁵⁾。

キノイミン体を経る機構は、次のように2原子の銀塩で酸化されたキノイミンがカップラーと反応してロイコ塩基を生成し、さらにロイコ塩基が現像薬として働くと考えられた²⁶⁾。

セミキノンの生成は

のように解離が起きて、中性セミキノンを与える。

中性セミキノン2分子がさらに不同変化を起して、キノンジミンと、もとの *o*-ジアルキルアミノアニリンを生じ、キノンジミンはカップラーと反応してロイコ塩基を生成する。

ついでロイコ塩基は別の2分子のセミキノンにより酸化され色素を生成する²⁷⁾。

このような現象の酸化に際しての自由エネルギー変化はポーラログラフの半波電位 $E_{1/2}$ の測定値から計算され、現象葉が電子を失う容易さが、 $E_{1/2}$ の大きさでだいたいその尺度となる。 $E_{1/2}$ が大きいということは酸化過程の自由エネルギーが大きいことであり、いつそう正の値を示すことになる。一般に活性な現象葉は $E_{1/2}$ が大きい値を示している²⁸⁾。

VII. 結 論

以上重なものを選んで解説したが、高分子化合物の写真材料への応用導入は盛んであつて、フィルムベースを初め種々の接着剤、包装材料等にも最近の進歩した用途

を早速に利用している点が多いことを付記しておく。一般に製品の出庫に全数検査を行えないため品種保証に非常な努力を払うために各面の新材料の探究が盛んであり、原価の高い材料が使用されている。

各項の研究を専攻している弊社研究所の小野久武、坂口喜堅、浜田泰の諸氏の協力を銘記する。

文 献

- 大庭：有機化学の進歩 **8**, 436~54 (1949)
- 笹井：化学の領域 **6**, 228~32 (1952)
- 木村：有化合 **11**, 445~54 (1953)
- 西村：有機合成最近の進歩第1集下, 193~213 (1953)
- 西村：有機合成最近の進歩第2集, 217~29 (1955)
- D. R. P. 53,834 (1896)
- Brit. P. 542,502 (1942)
- Brit. P. 650,911 (1951)
- Brit. P. 679,678 (1952)
- Brit. P. 708,969 (1954)
- Brit. P. 728,368 (1955)
- U. S. P. 2,743,279 (1956)
- D. R. P. G. A. Reynolds et al. 142,926
- 木村：有化合 **11**, 446 (1953)
- U. S. P. 2,018,813; 2,108,712
- H. L. Clichy et. al. : U. S. P. 2,708,669 (1955)
- G. M. Oksengendler : Zhur. Obshchei Khim. **23**, 135 (1953); Chem. Abstr. **48**, 672 (1954)
- V. Boekelheide, Walter G. Gall : J. Org. Chem. **19**, 499 (1954)
- L. S. G. Brooker, et. al. : U. S. P. 2,739,964 (1956)
- L. S. G. Brooker, et. al. : U. S. P. 2,646,409 (1953)
- 大庭：写真 **12**, 13~22 (1949)
- T. H. James, W. Vanselow : J. Phot. Sci., 133~7 (1953)
- E. J. Birr : Z. Wiss. Phot. **50**-I, 124~38 (1955)
- S. M. Soloiev, V. A. Smirnova : Sci. et ind. Phot. **20**, 11~3 (1949)
- 菊池, 坂口, 室伏 : Bull. Soc. Sci. Phot. Japan. 17~23 (1952)
- 大庭, 古関, 府川 : 写真 95~102 (1951)
- 菊池, 坂口 : Sci. et ind. Phot. **23** A, 248~60 (1952); **13**, 126~31 (1951)
- Flannery, Collins : Phot. J. **86** B, 86~90 (1949)
- Yu. B. Vilenskii, S. A. Bongard : Zhur. Pikrad. Khim. **26**, 89~95 (1953)
- H. Wührmann : Sci. et ind. Phot. **22**, 167 (1951)
- Flannery, Collins : Phot. J. **86** B, 86~90 (1946)
- P. W. Vittum, A. Weissberger : J. Phot. Sci. **2**, 81 (1954)
- P. W. Vittum : J. Am. Chem. Soc. **73**, 3100 (1951)