



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97104869. X

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1135434C

[22] 申请日 1997. 1. 25 [21] 申请号 97104869. X

[30] 优先权

[32] 1996. 1. 26 [33] US [31] 592826

[32] 1996. 10. 30 [33] US [31] 739921

[71] 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 S · Y · 法里 J · R · 伦哈德

陈金鑫 A · A · 明特尔

I · R · 古尔德

S · A · 戈德利士基

P · A · 杰林斯基

审查员 候海薏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝

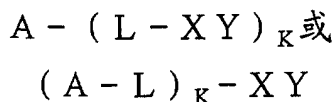
权利要求书 1 页 说明书 136 页

[54] 发明名称 具有增强照相感光度的卤化银感光
乳剂层

[57] 摘要

含有至少一种卤化银乳剂层的照相材料, 其中用下式化合物使卤化银增感: $A - (L - XY)_k$ 或 $(A - L)_k - XY$ 其中, A 是银离子配体部分或阳离子表面活性剂部分, 该部含有 N、P、S、Se 或 Te 中的至少一种原子, L 代表含有 C、N、S 或 O 中的至少一种原子的连接基团, k 是 1 或 2, 和 XY 是可裂的解电子给体部分, 其中, X 是电子给体基团和 Y 是除氢以外的离去基团, 和其中: 1) XY 具有在 0 - 1.4V 之间的氧化势; 和 2) XY 的氧化形式经过键裂解反应得到游离基 X · 和离去碎片 Y。

1、含有至少一种卤化银乳剂层的照相材料，其中用下式化合物使卤化银增感：



其中，A是银离子配体部分或阳离子表面活性剂部分，该部分含有N、P、S、Se或Te中的至少一种原子，L代表含有C、N、S或O中的至少一种原子的连接基团，k是1或2，和XY是可裂解的电子给体部分，其中，X是电子给体基团和Y是除氢以外的离去基团，和

其中：

- 1) XY具有在0 - 1.4 V之间的氧化势；和
- 2) XY的氧化形式经过键裂解反应得到游离基X·和离去碎片Y。

2、根据权利要求1所述的照相材料，其中游离基X·具有氧化势 ≤ -0.7 V。

3、根据权利要求1所述的照相材料，其中L含有亚烷基基团、亚芳基基团、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C=O$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-P=O$ 或 $-N=$ 。

4、根据权利要求1所述的照相材料，其中乳剂层进一步含有增感染料。

5、根据权利要求1所述的照相材料，包括多层，其中一层或多层材料含有羟基苯化合物。

具有增强照相感光度的卤化银感光乳剂层

本发明涉及包含至少一层卤化银感光乳剂层的照相材料，其中卤化银乳剂层具有增强的照相感光度。

已将各种技术用于改善卤化银照相材料的感光度。

化学增感剂已被用于提供卤化银的内禀感光度。常规的化学增感剂包括各种硫、金和VIII族金属的多种化合物。

光谱感光剂，如花青和多次甲基染料，已被单独或结合用于在特定波长区中赋予乳剂光谱感光度。这些增感染料的作用是吸收卤化银乳剂基本不吸收的长波长的光，并利用这些光能在卤化银中形成潜影。

为进一步提供卤化银材料的光谱感光度，人们已进行了多种尝试。其中一种方法是通过增加加到乳剂中的光谱增感剂的量提高光谱增感剂捕获光的量。但是，如果加入到乳液中的染料量超过最佳量，则照相感光度显著降低。这种现象称作染料减感，并且在光谱染料吸光的光谱区和卤化银的内禀感光区中引起感光度衰退。染料减感如The Theory of the Photographic Process，第四版，T. H. James编辑，P265-266 (Macmillan, 1977)中所述。

人们还知道，对于某些增感染料，通过与第二种，通常为无色的有机化合物（此化合物本身没有光谱增感作用）结合，其光谱感光度能显著增强。这种作用称为超增感作用。

常规已知的增强光谱感光度的化合物的实例包括美国专利2,937,089和3,706,567所述的磺酸衍生物，美国专利2,875,058和3,695,888中所述的三嗪化合物，美国专利3,457,078中所述的巯基化合物，美国专利3,458,318中所述的硫脲化合物，美国专利3,615,632中描述的嘧啶衍生物，美国专利5,192,654中描述的二氢吡啶化合物，美国专利5,306,612中所述的氨基噻三唑以及美国专利2,419,975、5,459,052和4,971,890以及欧洲专利公开EP-554,856 A1中描述的胍类化合物。利

用这些化合物所得到的感光度增加部分一般较小，并且这些化合物中有许多具有下述缺点，即它们具有降低乳剂稳定性和增加灰雾的不良作用。

各种电子给体化合物也业已被用于改善卤化银材料的光谱感光度。美国专利3,695,588公开了电子给体抗坏血酸可与特定的三羧花青染料结合用于增强红外区部分的感光度。美国专利3,809,561、英国专利1,255,084和英国专利1,064,193也描述了当抗坏血酸与特定花青和部花青颜料结合使用时，也能得到改进的光谱感光度。美国专利4,897,343公开了一种改进方法，这种方法通过利用抗坏血酸、金属亚硫酸盐化合物和光谱增感染料的组合物，降低了染料减感作用。

通过共价键与增感染料或卤化银吸附基团连接的电子给体化合物也已被用作超增感剂。美国专利5,436,121和5,478,719公开了利用含有连接于单次甲基染料给电子苯乙烯基碱化合物改善感光度的方法。美国专利4,607,006中也公开了含有衍生于吩噻嗪、吩 噁嗪、咔唑、二苯并吩噻嗪、二茂铁、三(2,2'-联吡啶基)合钌或三芳基胺骨架的化合物以改善光谱感光度，上述这些化合物与卤化银吸附基连接改善光谱感光度。但是，大多数后述化合物本身无卤化银增感作用，当与增感染料结合使用时仅提供改进的减蓝感光度。

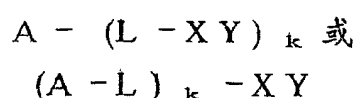
在我们同时递交的与此有关的申请中(代理人记录号为69500)公开了一类可裂解的给电子有机化合物，当它们掺入卤化银乳剂中时，它们能单独或与染料结合提供增感作用。这些化合物至少给出一个电子并且为可裂解的，即它们进行键裂解反应，而不是脱质子化作用。在本申请中，我们描述了这类电子给体与能促进和卤化银颗粒表面附着的基团之间的连接，这就要求存在这种附着的部分，这样才能在低浓度的可裂解给电子有机化合物时可以得到有利的增感作用。

目前仍需要这样的物质，即把它加到感光乳剂中能增加其感光度的物质。理想的是这些物质应该可以与各种类型乳剂一起使用，它们的活性应当是可控的，并且它们不应当增大灰雾使其超出可接受的范围。本发明提供了这类的物质。

现已发现, 在较低浓度下, 改善感光乳剂感光度可裂解的电子给体与卤化银吸附基团结合提供了增加乳化效率的附加优点。

根据本发明, 照相材料的卤化银乳剂层被可裂解电子给体部分增感, 这种电子给体部分在给出电子时进行键裂解反应, 而非脱质子化作用。本申请中所用的术语“增感(作用)”是指增加照相材料卤化银乳剂层的感光响应。术语“增感剂”是指当化合物存在于卤化银乳剂层中时, 能提供增感作用的化合物。

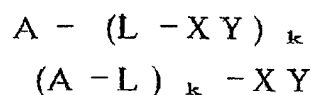
本发明一方面包括含有至少一层卤化银乳剂层的照相材料, 其中卤化银被下式化合物增感:



其中A是卤化银吸附基团, 该基团含有至少一种下列原子: N, S, P, Se, 或Te; L代表含有至少一个C, N, S或O原子的连接基团; K为1或2; 以及XY代表可裂解电子给体部分, 其中X代表电子给体基团, Y代表氢以外的离去基团, 并且其中:

- 1) XY具有0到大约1.4 V的氧化势; 和
- 2) XY的氧化型经过键裂解反应给出游离基X·和离去片段Y。

本发明的另一方面包括含有至少一层卤化银乳剂层的照相材料, 其中卤化银被下式化合物增感:



其中, A是卤化银吸附基团, 该基团含有至少一种下列原子: N, S, P, Se或Te; L代表含有至少一个C, N, S或O原子的连接基团; k为1或2; 以及XY代表可裂解电子给体部分, 其中X代表电子给体基团, Y代表氢以外的离去基团, 并且其中:

- 1) XY具有0到大约1.4 V的氧化势; 和
- 2) XY的氧化型经过键裂解反应给出游离基X·和离去片段Y;

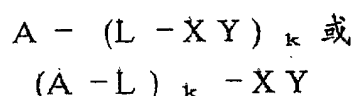
3) 游离基 $X\cdot$ 具有 ≤ -0.7 V 氧化势 (即等于约-0.7V 或比约-0.7V 更呈负电性)。

满足标准 (1) 和 (2) 但未满足标准 (3) 的化合物能给出一个电子, 此类化合物称作可裂解的一电子给体。满足所有三条标准的化合物能给出两个电子, 在此它们被称作可裂解的二电子给体。

在本申请中, 写作“V”的氧化势代表“相对于饱和甘汞参比电极的伏特数”。

本发明提供了含既能增加卤化银乳剂的内禀感光度, 以及如在染料存在下又能增加其光谱感光度的有机电子给体的卤化银感光乳剂。要以适于所用的特定卤化银乳剂的方式控制它们的速度和灰雾效应, 根据取代基的变化能够控轻易地改变这些化合物的活性。这些化合物的重要特征在于它们含有卤化银吸附基团, 以便使在乳剂中产生有益效果所需的添加剂的量减到最少。

本发明的照相材料包括卤化银乳剂层, 该乳剂层含有下式表示的可裂解给电子化合物:



当该化合物单独或与光谱增感染料结合加到卤化银乳剂中时, 能够增加卤化银乳剂的照像感光度。分子化合物 $A - (L - XY)_k$ 或 $(A - L)_k - XY$ 由三部分组成。

卤化银吸附基团A含有N, S, P, Se, 或Te 原子中的至少一种原子。基团A 可以是银离子配体部分或阳离子表面活性剂部分, 银离子配体包括: i) 含硫酸及Se 和Te 的类似物, ii) 含氨酸, iii) 硫醚及Se 和Te 的类似物, iv) 膦, v) 硫代酰胺 (thionamides), 硒代酰胺 (Selenamides) 和碲代酰胺 (telluramides), 和vi), 含碳酸。上述酸性化合物优选酸的分离常数 pK_a 高于约5 和低于约14。更优选如下可以促使吸附于卤化银的银离子配体部分:

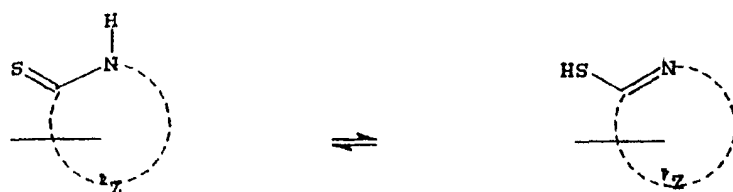
i) 含硫酸, 通常指的是硫醇 (mercaptans or thiols), 当脱质子化作用时, 硫醇能与银离子作用而形成硫醇银或复合离子。正如 The Theory

of the Photographic process, 第4版, T. H. James 编辑, PP 32-34 (Macmillan, 1977) 中讨论的, 已确定具有稳定C-S键的硫醇而不是硫化离子前体, 可用作卤化银吸附材料。可以使用下列通式结构的取代或未取代的烷基和芳基硫醇以及它们的S e 和T e 类似物:

$R''-SH$ 和 $R'''-SH$

基团 R'' 是脂族、芳族或杂环基团, 并且可以被含有卤素、氧、硫或氮原子的官能团取代, R''' 是被 SO_2 官能团取代的脂族、芳族或杂环基团。当用 R''' 基团时, 吸附基团代表硫代磺酸。

在这类吸附基团中杂环硫醇是更优选的类型, 并且在下列通式结构中, 这些杂环硫醇可以含有O, S, S e, T e 或N作为杂原子:



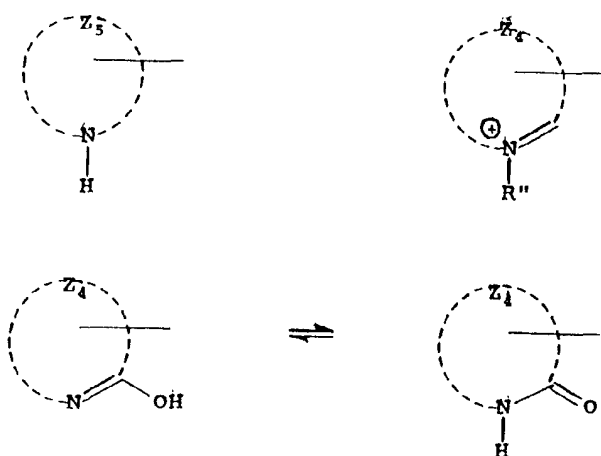
其中:

Z_4 代表组成优选的5-或6-元环的其余原子, 其中该环可以含有一个或多个另外的如氮、氧、硫、硒或碲原子的杂原子, 并任选苯稠合或萘稠合。

在有与硫醇基团邻近或联结的 $-N=$ 时就引入了硫醇 $[-N=C-SH]$ 与硫代酰胺结构 $[-HN-C=S]$ 之间互变异构体的平衡。U.S.P 4, 378, 424 中的三唑噻硫醇盐是不能结构互变的相关介-离子化合物但是活性 Ag^+ 配体其中包括卤化银技术常用的优选本发明杂环硫醇银配体是巯基四唑、巯基三唑、巯基噻二唑、巯基咪唑、巯基噁二唑、巯基噻唑、巯基苯并咪唑、巯基苯并噻唑、巯基苯并噁唑、巯基嘧啶、巯基三嗪、苯基巯基四唑、1, 4, 5-三甲基-1, 2, 4-三唑噻-3-硫醇盐和1-甲基-4, 5-二苯基-1, 2, 4-三唑噻-3-硫醇盐。

i i) 经过脱质子化作用可以用作银离子配体的含氮酸。可以使用卤化银技术常用的各种含氮酸, 但是最优选衍生于含有一个或多个氮、或硫、或硒、

或碲原子的5 - 或6 - 元杂环化合物的那些含氮酸, 并具有下列通式:



其中:

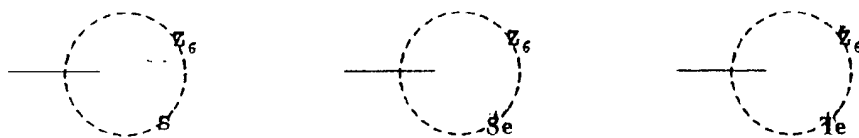
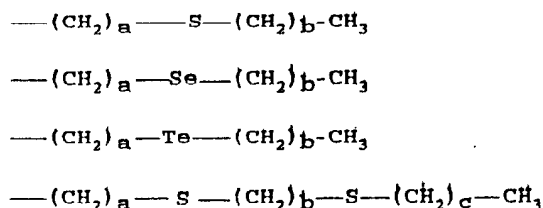
Z_4 代表组成优选5 - 或6 - 元环的其余原子, 其中该环可以含有一个或多个另外的如氮、氧、硫、硒或碲原子的杂原子, 并任选苯稠合或萘稠合;

Z_5 代表组成优选5 - 或6 - 元环的其余原子, 其中该环至少含有一种另外的如氮、氧、硫、硒或碲原子的杂原子, 并任选苯稠合或萘稠合;

以及 R'' 是脂族、芳族或杂环基团, 并可以被包括卤素、氧、硫或氮原子的官能团取代。

优选杂环含氧酸包括吡类、嘌呤、羟基氮杂茛 (azaindenes) 和酰亚胺类, 如在此引用作为参考的U.S.P 2, 857, 274 中描述的那些。最优选的含氮酸部分是: 尿嘧啶, 四唑, 苯并三唑, 苯并噻唑, 苯并恶唑, 腺嘌呤, 绕丹宁, 和取代的1, 3, 3a, 7 - 四氮杂茛, 如5 - 溴 - 4 - 羟基 - 6 - 甲基 - 1, 3, 3a, 7 - 四氮杂茛。

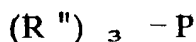
i i i) 环和非环硫醚以及它们的S e 和T e 类似物。优选的是在此作为参考引入的U.S.P 5, 246, 827 中所公开的这类配体。下列通式中给出了优选的硫醚以及类似物的结构:



其中:

$a = 1 - 30$, $b = 1 - 30$, $c = 1 - 30$, 条件为 $a + b + c \leq 30$, Z_6 代表组成 5 - 18 元环或更优选 5 - 8 元环的其余原子; 包括 Z_6 的环结构可以含有一个以上的 S、Se 或 Te 原子; R'' 是脂族、芳族或杂环基团, 并可被包括卤素, 氧, 硫或氮原子官能团取代。 这类的具体实例包括: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$, 1, 10 - 二硫杂 - 4, 7, 13, 16 - 四氧杂环十八烷, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{TeCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SeCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$, 和硫代吗啉。

i v) 膦是活性卤化银配体, 它可以用于卤化银材料。优选的膦化合物为下式所示:



其中, 每个 R'' 均为独立的脂族, 芳族或杂环基团, 并可被包括卤素、氧、硫或氮原子官的能团取代, 特别优选的是 $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$ 和间磺基苯基 - 二甲基膦。

v) 通式如下的硫代酰胺, 氨基硫脲, 碲脲和硒脲:



其中:

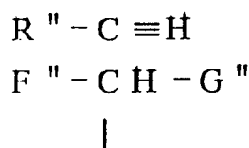
U_1 代表 $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}''$, $-\text{NR}''_2$, $-\text{NH}-\text{NHR}''$, $-\text{SR}''$, $-\text{OR}''$;

B 和 D 代表 R'' 或可以结合在一起形成 5 - 或 6 - 元环的其余原子; 和

R'' 代表脂族、芳族或杂环基团, 并且 R 是氢或烷基或芳基基团。

这里作为参考引入的 U.S.P 3, 598, 598 中描述了许多这类的硫代酰胺 Ag^+ 配体。硫代酰胺的优选实例包括 N, N'-四烷基硫脲, N-羟乙基苯并噻唑啉-2-酮, 二甲基二硫代氨基甲酸苯酯, 和 N-取代的噻唑啉-2-酮。

v i) 含碳酸, 衍生于酸解离常数大于约 5 和小于约 1.4 的活性亚甲基化合物, 如溴代丙二腈、1-甲基-3-甲基-1, 3, 5-三噻烷溴化物和乙炔类。加拿大专利 1, 080, 532 和 U.S.P 4, 374, 279 (在此引入两者作为参考) 公开了用于卤化银材料的含碳酸类银离子配体。因为含碳酸对于卤化银的亲合力通常低于在此提及的其它类型吸附基团, 所以极少优选含碳酸作为吸附基团。该类通式结构为:



其中:

R'' 是脂族、芳族或杂环基团, 并可被基于卤素、氧、硫或氮原子的官能

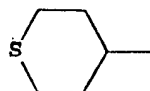
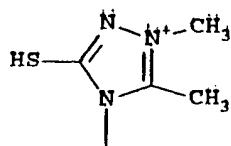
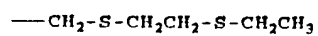
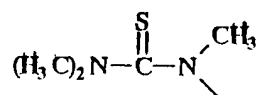
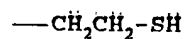
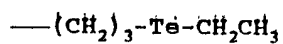
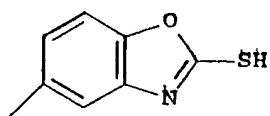
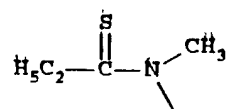
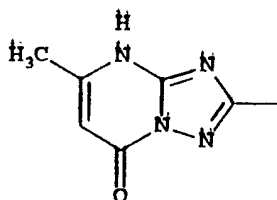
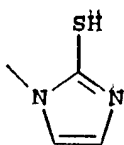
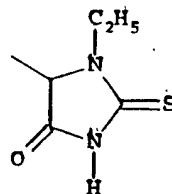
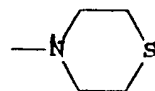
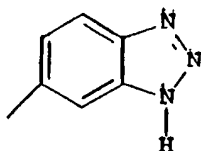
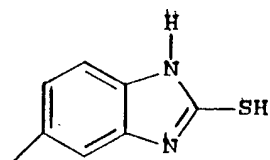
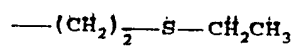
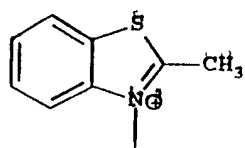
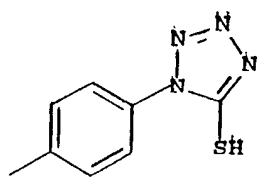
团取代; 和

F "和G "独立地选自 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{COR}''$ 、 CHO 、 CN 、 $\text{SO}_2\text{R}''$ 、 SOR'' 、 NO_2 ，使CH的pKa在5-14之间。

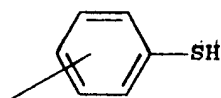
可以作为卤化银吸附基团的阳离子表面活性剂部分包括含有至少4 或更多碳原子的烃基链的那些基团，该烃基链可被基于卤素、氧、硫或氮原子的官能团取代，并被连接到带有至少一个正电荷的铵、铈、或磷鎓基团上。如J. Colloidal Interface Sci., Vol 22, 1966, pp. 391所报导的，这样的阳离子表面活性剂主要通过库仑引力被吸附到含有过量卤离子乳剂中的卤化银颗粒上。所用阳离子部分的实例是：二甲基十二烷基铈，十四烷基三甲基铵，N-十二烷基烟酸甜菜碱和十亚甲基吡啶鎓离子。

A 的优选的实例包括：烷基硫醇、环或非环硫醚基团、苯并噻唑、四氮杂茛、苯并三唑、四烷基硫脲、和巯基取代的杂环化合物，特别是巯基四唑、巯基三唑、巯基噻二唑、巯基咪唑、巯基口恶二唑、巯基噻唑、巯基苯并咪唑、巯基苯并噻唑、巯基苯并口恶唑、巯基嘧啶、巯基三嗪、苯基巯基四唑、1, 2, 4 - 三唑鎓硫醇盐和相关结构。

最优选实例A是：（下文提供的键合A-L-X Y化合物的特定结构）：

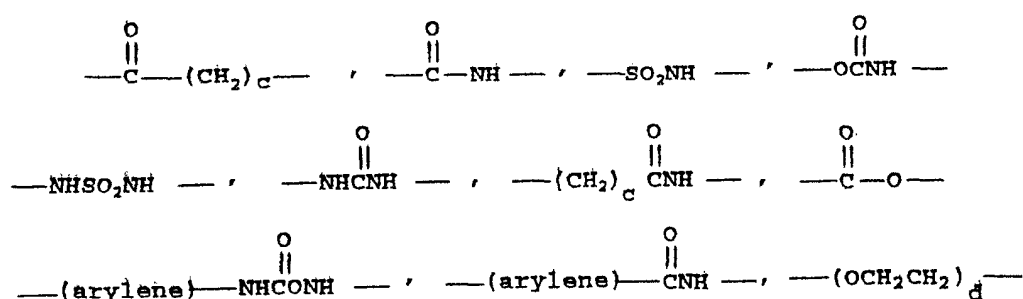


和



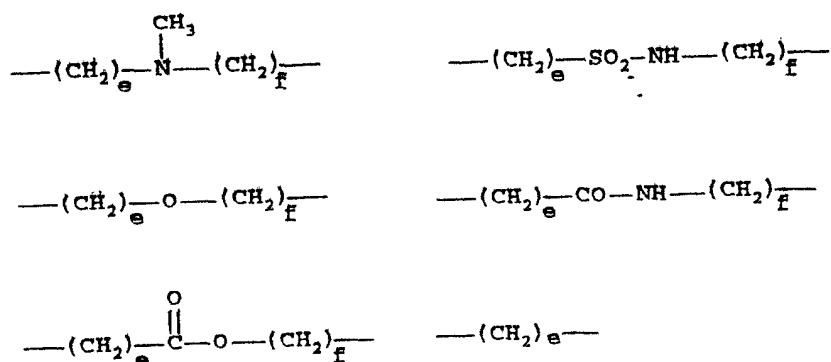
连接基团L 连接到卤化银吸附基团上的位点依据吸附基团的结构而变化, 可以是一个 (或多个) 杂原子, 一个 (或多个) 芳族或杂环。

通过共价键将卤化银吸附基团连接到可裂解电子给体部分X Y 上的, 由L 代表的连接基团优选是含有至少一个C, N, S 或O 原子的有机连接基团。也期望连接基团不完全是芳族的或未饱和的, 这样在A 和X Y 部分之间不存在 π -共轭体系。优选连接基团的实例包括亚烷基基团, 亚芳基基团, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NH}-$, $-\text{P}=\text{O}$, 和 $-\text{N}=\text{}$ 。每个连接成分都可任选被取代, 并能单独、或结合使用。这些基团优选结合的实例是:



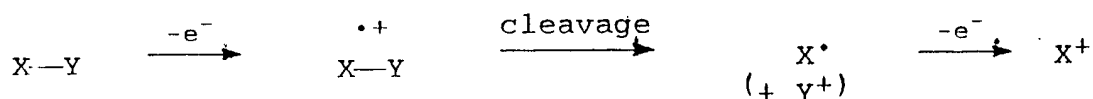
其中 $c = 1 - 30$, $d = 1 - 10$

连接基团的长度可被限定为单个原子或更长, 如可达30 个原子的长度。优选长度为约2 - 20 个原子, 最优选3 - 10 个原子。一些优选的L 实例可由下列通式表示:



e 和 $f = 1 - 30$, 条件为 $e + f \leq 30$ 。

XY 为可裂解电子给体部分, 其中 X 为电子给体基团以及 Y 为离去基团。
式 XY 化合物的制备公开于申请人同时递交的与此有关的申请 (代理人登记号 69500), 该文献的所有内容在此并入本文用作参考。当 XY 部分进行氧化和裂解生成游离基 $X^\cdot$ (在优选的实施方案中此游离基进一步发生氧化作用) 时, 可用下述过程表示据认为所发生的反应:

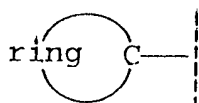


XY 部分的结构特征由两部分即片断 X 和片断 Y 确定。片断 X 的结构特征决定 XY 部分的氧化势 (E_1) 和游离基 $X^\cdot$ 的氧化势 (E_2), 而 X 和 Y 这两片段影响氧化部分 $XY^{\cdot+}$ 的裂解速率。

优选的 X 基团具有下述通式:



或



(IV)

本申请中，所有结构式中所用的符号“R”（即无下标的R）表示氢原子或未取代或取代的烷基。

在结构 (I) 中：

m: 0、1；

Z: O、S、Se、Te；

Ar: 芳基（如苯基、萘基、菲基、蒽基）；或杂环基（如吡啶、咪唑、苯并咪唑、噻唑、苯并噻唑、噻二唑等）；

R₁: R、羧基、酰胺、磺酰胺、卤素、NR₂、(OH)_n、(OR')_n 或 (SR¹)_n，其中R¹为烷基或取代烷基；

n: 1-3；

R₂: R、Ar¹；

R₃: R、Ar¹；

R₂和R₃可一同形成5-至8-员环；

R₂和Ar: 可连接形成5-至8-员环；

R₃和Ar: 可连接形成5-至8-员环；

Ar': 芳基如苯基、取代苯基，或杂环基（如吡啶、苯并噻唑等）；

R: 氢原子或未取代的或取代的烷基。

在结构 (II) 中：

Ar: 芳基（如苯基、萘基、菲基）；或杂环基（如吡啶、苯并噻唑等）；

R₄: 具有-1至+1，优选-0.7至+0.7哈梅特σ值的取代基，例如R、OR、SR、卤素、CHO、C(O)R、COOR、CONR₂、SO₃R、SO₂NR₂、SO₂R、C(S)R等；

R₅: R、Ar'；

R_6 和 R_7 : R 、 Ar' ;

R_5 和 Ar : 可连接形成5 - 至8 - 员环;

R_6 和 Ar : 可连接形成5 - 至8 - 员环 (在此情况下, R_6 可以为杂原子);

R_5 和 R_6 : 可连接形成5 - 至8 - 员环;

Ar' : 芳基如苯基、取代苯基, 杂环基;

R : 氢原子或取代或未取代烷基。

有关哈梅特 σ 值的讨论见 C. Hansch 和 R. W. Taft Chem. Rev. Vol 91, (1991) P 165, 此文献内容在此引入作为参考。

在结构 (III) 中:

$W = O, S, Se$;

Ar : 芳基 (如苯基、萘基、菲基、蒽基);

或杂环基 (如吡啶, 苯并咪唑等);

R_8 : R 、羧基、 NR_2 、 $(OR)_n$ 或 $(SR)_n$ ($n = 1 - 3$);

R_9 和 R_{10} : R 、 Ar''

Ar' : 芳基如苯基、取代苯基, 或杂环基 (如吡啶、苯并噻唑等);

R_9 和 Ar : 可连接形成5 - 至8 - 员环;

R : 氢原子或未取代的或取代的烷基。

结构 (IV) 中:

“环”表示取代或未取代的5 -、6 - 或7 员不饱和环, 优选杂环。

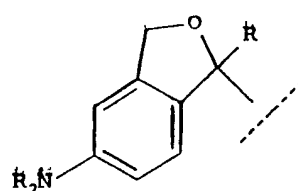
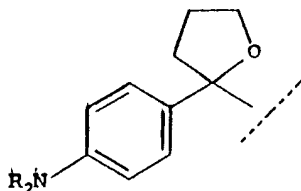
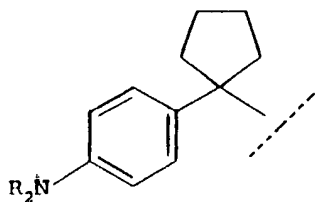
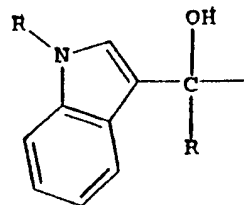
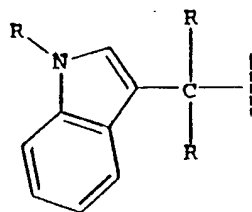
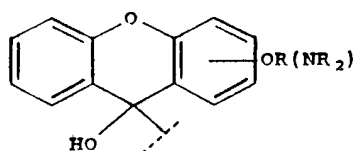
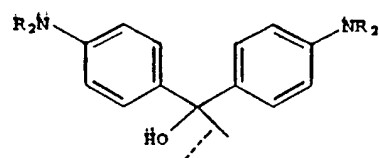
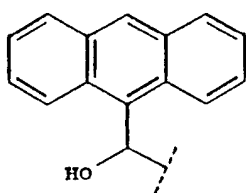
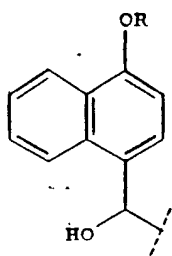
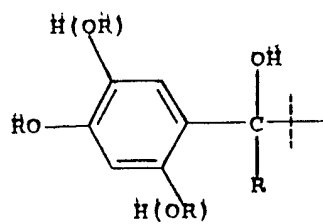
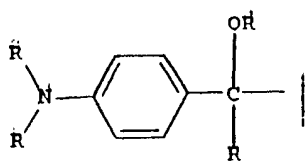
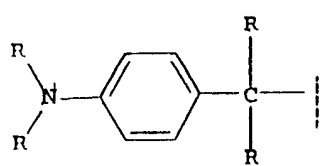
由于 X 为给电子基团 (即多电子有机基团), 对于任何特定 X 基团, 应当选择芳基 (Ar 和/或 Ar') 上的取代基, 以便 X 仍保持多电子。例如, 如果芳基为非常多的电子基团如蒽基, 可使用吸电子取代基, 其条件是所形成的 XY 部分具有0 至约1.4 V 氧化势。相反地, 如果芳基为非多电子的基团, 应当选择给电子取代基。

在本申请中, 当涉及取代基“基团”时, 它是指取代基本身可以是取代的或未取代的 (例如“烷基基团”是指取代或未取代烷基)。一般地, 除非另有说明, 本文中所提及的任何“基团”中的取代基或者当所提及的可能被取代时所涉及的取代基包括所有可能的基团, 不管取代还是未取代, 但它们不能破坏照相效用所必需的性质。同样也应当理解, 本发明中所涉及到特定通式化合物

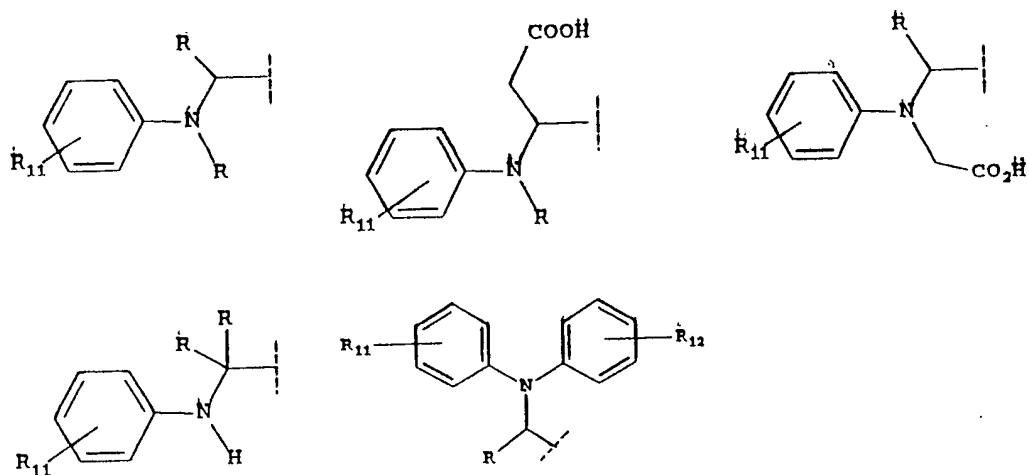
应包括那些具体结构式落在通式定义范围内的其它更多具体结构式化合物。位于上述任一基团上的取代基实例包括各种已知取代基, 如: 卤素, 例如氯、氟、溴、碘; 烷氧基, 尤其是那些具有1 至12 碳原子的基团 (例如甲氧基、乙氧基); 取代或未取代的烷基, 尤为低级烷基 (例如甲基、三氟甲基); 链烯基或烷硫基 (例如甲硫基或乙硫基), 尤其是那些具有1 至12 碳原子的任一基团; 取代和未取代的芳基, 尤为具有2 至20 个碳原子的那些基团 (例如苯基); 以及取代或未取代的杂芳基, 尤其是那些具有含1 至3 个选自N、O 或S 杂原子的5 - 或6 - 员环的基团 (例如吡啶基、噻吩基、呋喃基、吡咯基); 以及本领域公知的其它基团。烷基取代基优选含有1 至12 个碳原子并特别包括“低级烷基”, 即含有1 至6 个碳原子的烷基, 例如甲基、乙基等。另外, 对于任何烷基、亚烷基或链烯基, 应当理解为可以是直链或支链并包括环状结构。

连接基L 通常连接在X Y 部分的X 基团上, 不过在某些情况下, 也可连接在Y 基团上, (如下所述)。L 基团可以通过X 基团中取代基 $R_1 - R_{10}$ 的任一个与X 相连, 或者与结构(I) - (III) 中X 的芳基相连, 或与结构(IV) 中的环相连。优选的X 基团的说明性实例如下所示。为简便起见, 并由于存在多个可能连结部位, L 基的连接在结构式中没有特别指明。以下提供了连接Z - L - X Y 化合物的具体结构。

下述各基团为通式I 中X 基团的说明性实例:



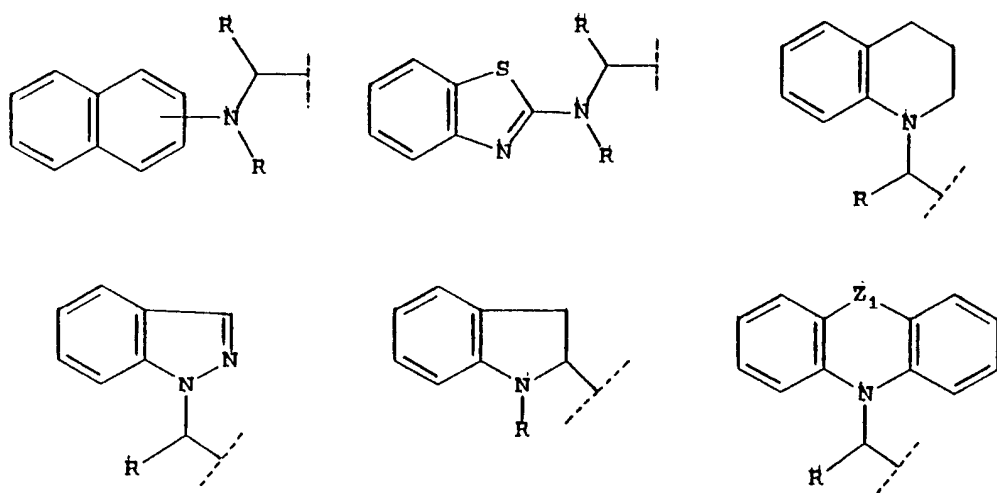
在本申请的结构中，符号如-OR (NR₂) 表示存在-OR 或-NR₂。
 下述基团为通式结构II中X基团的说明性实例：

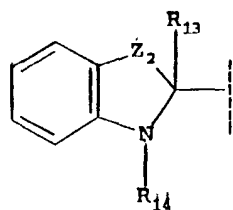


R_{11} 和 R_{12} =

{	H 烷基 烷氧基 烷硫基 卤素 氨基甲酰基
---	--------------------------------------

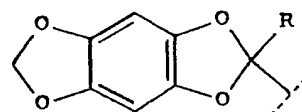
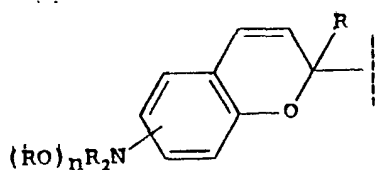
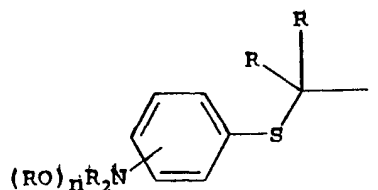
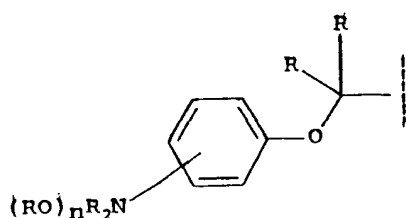
羧基 酰氨基 甲酰基 磺酰基 亚磺酰氨基 脒





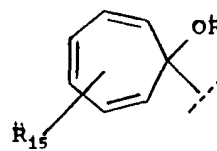
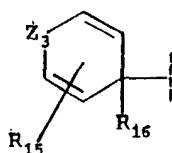
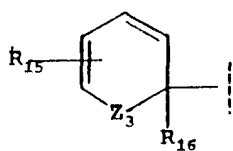
$Z_2 = S, O, Se, NR, CR_2, CR=CR$, $R_{13} =$ 烷基、取代烷基或芳基, 以及 $R_{14} = H$ 、烷基、取代烷基或芳基。

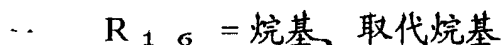
以下基团为通式结构Ⅲ的基团X的说明性实例:



$$n = 1-3.$$

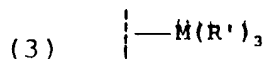
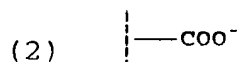
以下基团为通式结构Ⅳ的基团X的说明性实例:





优选的Y基团为:

(1) X', 基中X'为结构式I - IV中定义的X基团, 并可以与其所连接的X基团相同或不同,



其中M = Si, Sn 或Ge; 以及R' = 烷基或取代烷基

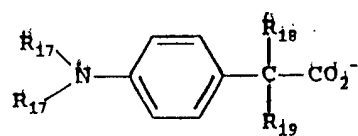


其中Ar'' = 芳基或取代芳基

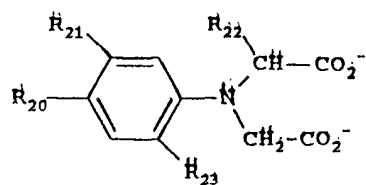
在(3)和(4)情形下, 连接基L可以连接在基团Y上。为简便起见, L基团的连接在通式中没有特别指明。

在本发明的优选实施方案中, Y为COO⁻或Si(R')₃或X基团。特别优选的Y基团为COO⁻或Si(R')₃。

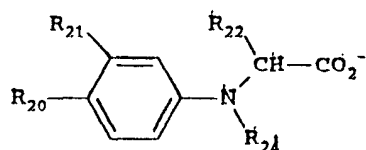
优选的XY部分衍生于下面所给出的各式化合物X-Y (为简便起见, 并且由于存在多个可能连结位置, L基团的连接部位没有具体说明):



Cpd. No.	R ₁₇	R ₁₈	R ₁₉
1	CH ₃	H	H
2	C ₂ H ₅	OH	H
3	CH ₃	OH	H
4	C ₂ H ₅	OH	CH ₃
5	CH ₃	OH	CH ₃
6	C ₂ H ₅	OCH ₃	CH ₃
7	CH ₃	OCH ₃	CH ₃
8	C ₂ H ₅	OCH ₃	H

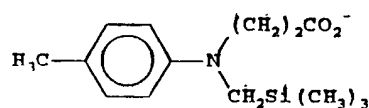


化合物编号	R_{20}	R_{21}	R_{22}	R_{23}
9	$\text{OCH}_2\text{CO}_2^-$	H	H	H
10	OCH_3	H	H	H
11	CH_3	H	H	H
12	Cl	H	H	H
13	H	H	H	H
14	H	H	CH_3	H
15	OCH_3	H	CH_3	H
16	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	H	CH_3	H
17	CHO	H	CH_3	H
18	SO_3^-	H	CH_3	H
19	$\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	CH_3	H
20	CH_3	H	CH_3	H
21	OCH_3	OCH_3	H	H
22	H	H	H	$\text{OCH}_2\text{CO}_2^-$

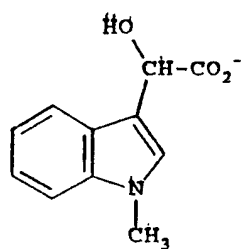


化合物编号	R_{20}	R_{22}	R_{24}	R_{21}
23	OCH_3	CH_3	H	H
24	H	CH_3	H	H
25	CO_2^-	CH_3	H	H

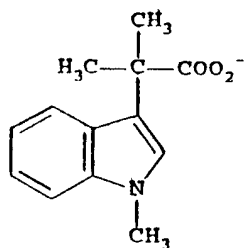
26	Cl	CH ₃	H	H
27	CONH ₂	CH ₃	H	H
28	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	H	H
29	CH ₃	CH ₂ CO ₂ ⁻	H	H
30	H	CH ₂ CO ₂ ⁻	H	H
31	CO ₂ ⁻	CH ₂ CO ₂ ⁻	H	H
32	H	CH ₃	H	CONH ₂
33	CO ₂ ⁻	CH ₃	CH ₃	H
34	H	CH ₃	C ₂ H ₅	CONH ₂
35	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	H
36	OCH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	H
37	H	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	H
38	CO ₂ ⁻	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	H
39	Cl	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	H
40	CH ₃	CH ₂ CO ₂ ⁻	(CH ₂) ₃ CH ₃	H
41	H	CH ₂ CO ₂ ⁻	(CH ₂) ₃ CH ₃	H



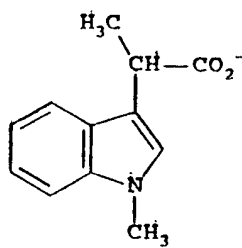
化合物 42



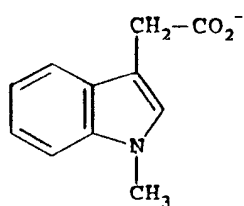
化合物 43



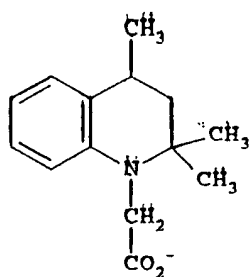
化合物 44



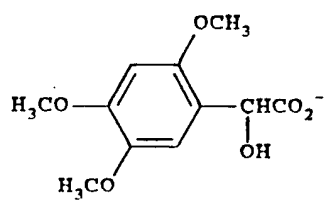
化合物 45



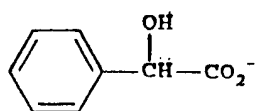
化合物 46



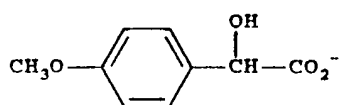
化合物 47



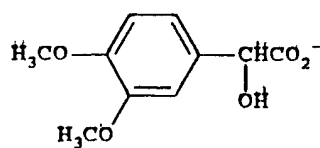
化合物 48



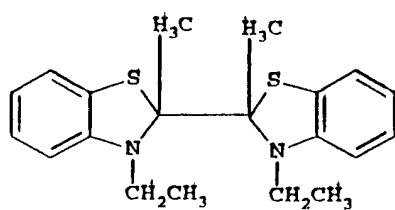
化合物 49



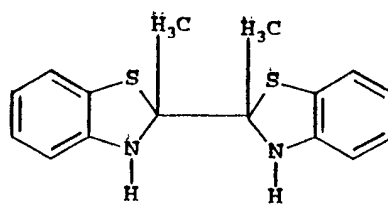
化合物 50



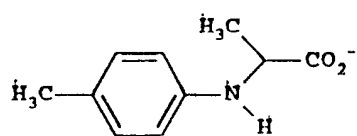
化合物 51



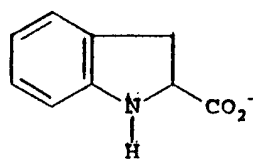
化合物 52



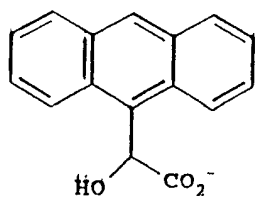
化合物 53



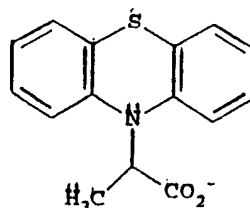
化合物 54



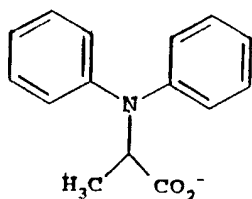
化合物 55



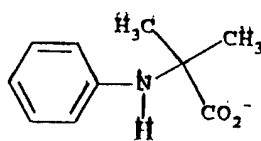
化合物 56



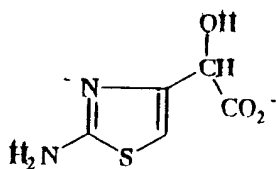
化合物 57



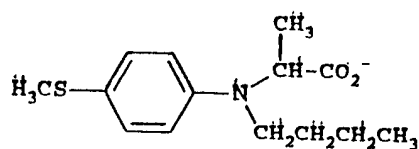
化合物 58



化合物 59



化合物 60



化合物 61

在上述各式中，由于可使用任何抗衡离子，所以没有示出需要平衡X Y 部分电荷的抗衡离子。常用的抗衡离子为钠、钾、三乙铵 (TEA⁺)、四甲基盐 (TMG⁺)、二异丙铵 (DIPA⁺) 和四丁铵 (TBA⁺)。

可裂解给电子部分X Y 衍生于给电子化合物X - Y，此化合物可以为能给出一个电子的可裂解化合物 (满足下述前两条标准) 或为能给出两个电子的可裂解化合物 (满足下述全部三条标准)。第一条标准与X - Y 的氧化势 (E₁) 有关。优选E₁ 不高于约1.4 V 而更优选低于约1.0 V。氧化势优选大于0，较优选大于约0.3 V。E₁ 优选在约0 至约1.4 V 范围内，更优选约0.3 V 至约1.0 V。

氧化势是众所周知的并可见于例如 “Encyclopedia

of

Electrochemistry of the Elements", Organic Section, Volumes XI-XV, A. Bard和H. Lund (编辑) Marcel Dekkar Inc., NY(1984)。E₁ 可采用循环伏安法测量。在此方法中, 将给电子化合物溶于含有0.1 M高氯酸锂的80%/20% (体积比) 乙腈/水溶液内。测量之前向溶液中通N₂ 10分钟, 以除去溶液中的氧气。玻璃炭盘用作工作电极, 铂丝用作反电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 用作参比电极。测量是在25 °C下以0.1 V/s电位扫描速率进行。相对于SCE的氧化电势被认作是 (循环) 伏安波的峰电位。表A中给出了在制备本发明化合物中使用的典型X-Y化合物的E₁ 值。

表 A
X-Y的氧化势

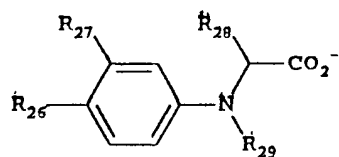
化合物	E_1 (V vs SCE)	化合物	E_1 (V vs SCE)
1	0.53	30	0.60
2	0.50	26	0.51
5	0.51	27	0.62
4	0.49	38	0.48
7	0.52	39	0.40
6	0.51	41	0.48
8	0.49	34	0.52
48	0.70	28	0.61
51	0.91	17	0.74
49	~1.2	18	0.70
50	~1.05	19	0.68
43	0.61	31	0.61
44	0.64	22	0.65
45	0.64	59	0.53
46	0.68	56	0.65
42	0.30	57	0.49
9	0.38	58	0.49
10	0.38	52	0.07

11	0.46	54	0.44
23	0.37		
20	0.46		
14	0.50		
15	0.36		
16	0.47		
36	0.22		
29	0.52		
40	0.38		
35	0.34		
25	0.62		
33	0.54		
13	0.54		
12	0.58		
21	0.36		
24	0.52		
37	0.43		
32	0.58		
60	0.80		

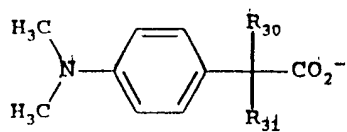
限定可裂解X-Y基团的第二条标准为这样的一种要求,即要求氧化态X-Y^{·+} (即为游离基阳离子X-Y^{·+})进行键裂反应,得到游离基X[·]和片段Y^{·+} (或在阴离子化合物情况下,得到游离基X[·]和片段Y)。此键裂反应在本文中也称作“裂解反应”。众所周知,单电子氧化反应形成的游离基类,特别是游离基阳离子可进行众多反应,有些反应依赖于其浓度以及发生反应的特定环境。正如下述文献所述:“Kinetics and Mechanisms of Reactions of Organic Cation Radicals in Solution”, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol 20, 1984, pp55-180, 和“Formation, Properties and Reactions of Cation Radicals in Solution”, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol 13, 1976, pp 156-264, V. Gold 编辑, 1984, Academic Press (NY) 出版, 获得这类自由基的反应种类包括: 二聚作用、脱质子作用、水解作用、亲核取代、歧化作用和键裂作用。就本发明中使用的化合物而言, 氧化X-Y形成的游离基进行键裂反应。

键裂或裂解反应的动力学可由常规激光闪光光解技术测量。作为研究瞬态产物性质方法的闪光光解的一般技术是公知的 (例如, 参见“Absorption Spectroscopy of Transient Species”, Herkströter和I. R. Gould in *Physical Methods of Chemistry Series*, 第2版, 8卷, 225页, B. Rossiter和R. Baetzold编辑, John Wiley & Sons, New York, 1993)。下面详细描述了用于测量裂解速度常数和游离基氧化势的具体实验装置。本发明中使用的化合物的裂解速度常数优选快于约0.1/秒 (即0.1 s⁻¹ 或更快, 或者换句话说, 游离基阳离子X-Y^{·+}的寿命应为10秒或更低)。裂解速度常数可以大大高于该值, 即在10²至10¹³ s⁻¹范围内。裂解速度常数优选为约0.1 s⁻¹至约10⁻¹³ s⁻¹, 更优选约10²至约10⁹ s⁻¹。本发明中使用的典型化合物的裂解速度常数K_{cr} (s⁻¹) 在下表B中给出。

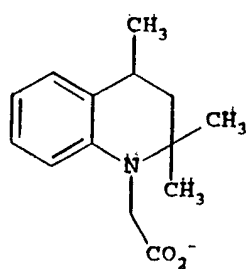
表 B
游离基阳离子在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (4:1)
中脱羧作用的速度常数



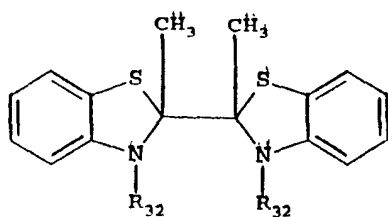
化合物	R_{26}	R_{27}	R_{28}	R_{29}	$K_{\text{FR}} (\text{s}^{-1})$
14	H	H	Me	CH_2CO_2^-	$> 2.0 \times 10^7$
13	H	H	H	CH_2CO_2^-	1.7×10^7
20	Me	H	Me	CH_2CO_2^-	8.1×10^6
11	Me	H	H	CH_2CO_2^-	1.6×10^6
15	OMe	H	Me	CH_2CO_2^-	9.0×10^4
10	OMe	H	H	CH_2CO_2^-	9.3×10^3
21	OMe	OMe	H	CH_2CO_2^-	1×10^3
36	OMe	H	Me	n-Bu	1.1×10^6
40	Me	H	CH_2CO_2^-	n-Bu	1.3×10^7
29	Me	H	CH_2CO_2^-	H	5.4×10^6
54	Me	H	Me	H	1.4×10^7



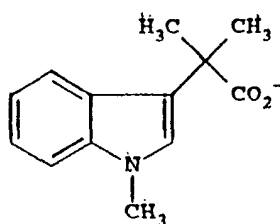
化合物	R ₃₀	R ₃₁	K _{fr} (s ⁻¹)
3	OH	Me	5.5 × 10 ⁵
1	H	H	~ 3.0 × 10 ⁵



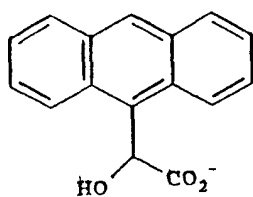
化合物	K _{fr} (s ⁻¹)
47	> 10 ⁷



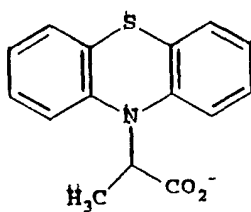
化合物	R_{32}	$K_{\text{fr}} (\text{s}^{-1})$
52	H	$> 10^9$
53	Et	$> 10^9$



化合物	$K_{\text{fr}} (\text{s}^{-1})$
44	5.3×10^5



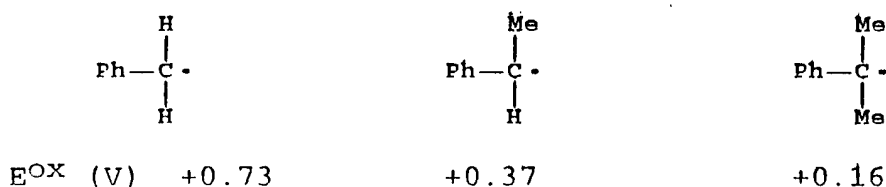
化合物	$K_{\text{fr}} (\text{s}^{-1})$
56	1.2×10^5



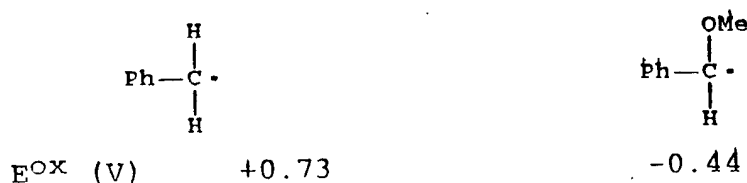
化合物	$K_{\text{fr}} (\text{s}^{-1})$
57	约 $\times 10^5$

在本发明的优选实施方案中, X Y 部分为可裂解的两电子给体部分并满足第三条标准, 即键裂反应生成的游离基X·具有等于或更负于-0.7 V, 优选更负于约-0.9 V 的氧化势。此氧化势优选在约-0.7 至约-2 V 范围内, 更优选约-0.8 至约-2 V 且最优选约-0.9 至约-1.6 V。

采用如Wayner, D.D.; McPhee, D.J.; Griller, D., J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 132; Rau, P.S.; Hayon E., J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 1287和 Rao, P. S; Hayon, E., J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 1295 中所报道的瞬态电化学和脉冲辐解作用技术, 已测量了许多游离基的氧化势。数据表明, 叔游离基的氧化势不如相应的仲游离基呈正性 (即叔游离基为强还原剂), 依次而言仲游离基自身的氧化势与相应的伯游离基相比更呈正性。例如, 当苄基中的一个或两个氢原子被甲基取代, 其氧化势由0.73 V 降至0.37 V 以及0.16 V。



用 α 羟基或烷氧基取代基游离基的氧化势明显降低。例如当苄基的一个 α 氢原子被甲氧基取代后, 其氧化势 (+0.73 V) 降至-0.44。



α -氨基取代基降低游离基的氧化电势约-1 V。

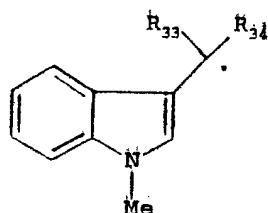
根据本发明, 现已发现, 在使用增感卤化银乳剂时, 特别好的是能提供氧

化电势更负于 -0.7 V 的游离基 $X\cdot$ 的化合物。如上节中所述, α 碳原子的取代会影响游离基的氧化势。我们还发现, 具有至少一个给电子取代基的苯基部分的取代或用给电子芳基或杂环基取代苯基也能影响 $X\cdot$ 的氧化势。下表C中给出了具有更负于 -0.7 V 氧化势的 $X\cdot$ 的说明性实例。瞬态物质 $X\cdot$ 的氧化势可以采用下文详细描述激光闪光光解方法测量。

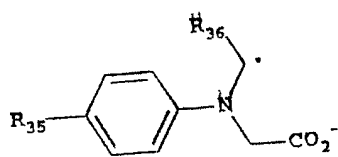
在此方法中, 化合物 $X-Y$ 由短激光脉冲引发的电子转移反应氧化。然后氧化态 $X-Y$ 进行键裂解反应给出游离基 $X\cdot$ 。然后使 $X\cdot$ 与各种已知具有还原电势的电子受体化合物反应。 $X\cdot$ 还原给定电子受体化合物的能力表明, $X\cdot$ 的氧化电势差不多等于或者更负于电子受体化合物的还原电势。实验细节见下文详细说明。表C中给出了本发明中使用的典型化合物的游离基 $X\cdot$ 的氧化势(E_2)。只有当有限制的电势被测定时, 使用下述符号: < -0.90 应读作“更负于 -0.90 V ”, 而 $> -0.40\text{ V}$ 应读作“不负于 -0.40 V ”。

根据本发明的第三条标准, 所用的 $X\cdot$ 游离基的说明性实例为如下所给出的, 具有更负于 -0.7 V 氧化势 E_2 的那些。其中也包括一些 E_2 不负于 -0.7 V 的对比实例。

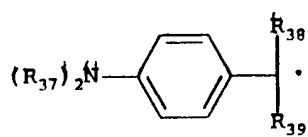
表 C
游离基(X·)的氧化势 E_2



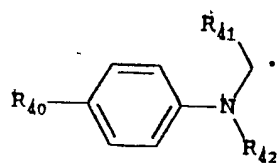
母体X-Y 化合物	R_{33}	R_{34}	E_2
46	H	H	~ -0.34
45	Me	H	-0.56
44	Me	Me	-0.81
43	OH	H	-0.89



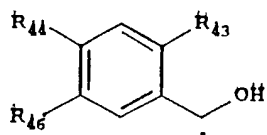
母体X-Y 化合物	R ₃₅	R ₃₆	E ₂
13	H	H	~ -0.85
14	H	Me	< -0.9
11	Me	H	~-0.9
16	i-Bu	H	~-0.9
20	Me	Me	< -0.9
10	OMe	H	< -0.9
15	OMe	Me	< -0.9



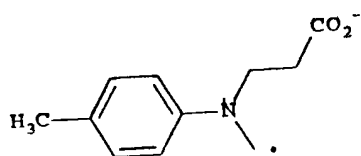
母体X-Y 化合物	R ₃₇	R ₃₈	R ₃₉	E ₂
8	Et	H	OMe	~-0.85
2	Et	H	OH	~-0.9
7	Me	Me	OMe	< -0.9
5	Me	Me	OH	< -0.9
1	Me	H	H	> -0.5



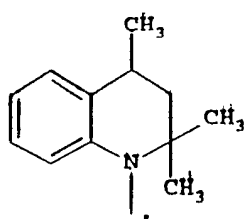
母体X-Y 化合物	R ₄₀	R ₄₁	R ₄₂	E ₂
36	OMe	Me	n-Bu	< -0.9
33	CO ₂ ⁻	Me	Me	< -0.9



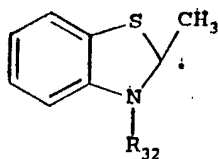
母体X-Y 化合物	R_{44}	R_{43}	R_{46}	E_2
48	OMe	OMe	OMe	< -0.9
51	OMe	H	OMe	< -0.9
49	H	H	H	-0.75
50	OMe	H	H	< -0.9



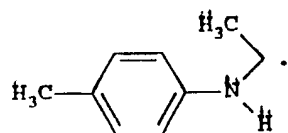
母体X-Y 化合物	E_2
42	~ -0.9



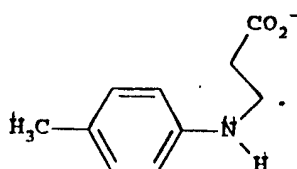
母体X-Y 化合物	E ₂
47	< -0.9



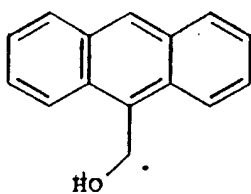
母体X-Y 化合物	R ₃₂	E ₂
52	H	< -0.9
53	Et	< -0.9



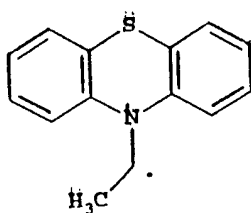
母体X-Y 化合物	E_2
54	< -0.9



母体X-Y 化合物	E_2
29	< -0.9

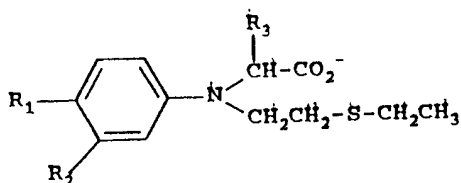


母体X-Y 化合物	E ₂
56	< -0.9



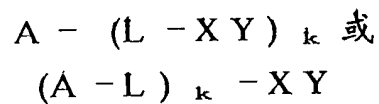
母体X-Y 化合物	E ₂
57	< -0.9

在下列表D, E 和F 中给出了优选的A - (L - X Y)_k 和 (A - L)_k - X Y 化合物。一类优选的化合物具有下述通式:



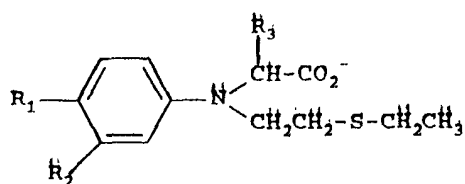
其中, R_1 和 R_2 各自独立地为H, 烷基, 烷氧基, 烷硫基, 卤素, 氨基甲酰基, 羧基, 酰胺, 甲酰基, 磺酰基, 氨磺酰或脒; R_3 是H, 烷基, 或 $CH_2CO_2^-$ 。

下面列出了说明性的 $A - (L - XY)_k$ 和 $(A - L)_k - XY$ 化合物:



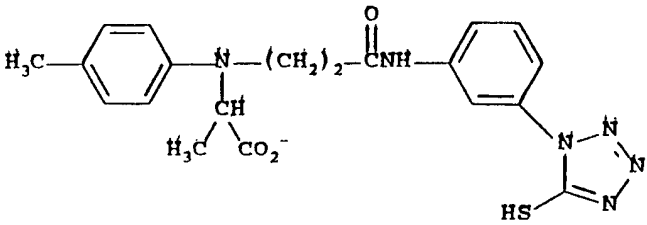
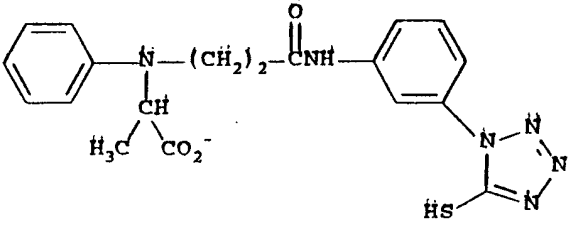
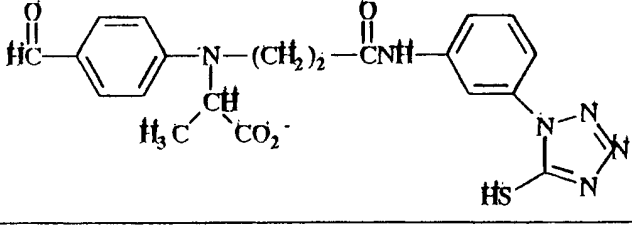
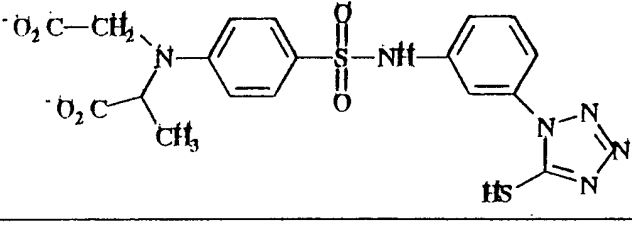
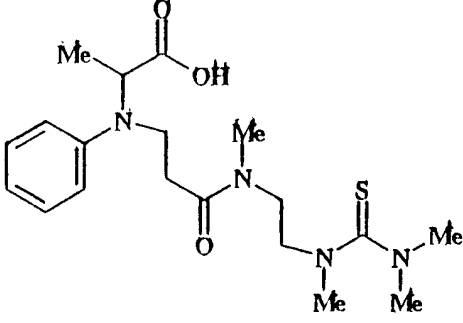
但本发明不应被局限于此。

表 D



化合物	R ₁	R ₂	R ₃
S-1	OCH ₃	H	CH ₃
S-3	CH ₃	H	CH ₃
S-5	OCH ₃	H	H
S-6	CH ₃	H	H
S-8	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ ⁻
S-9	H	H	CH ₃
S-11	CO ₂ ⁻	H	CH ₃
S-12	Cl	H	CH ₃
S-13	H	CONH ₂	CH ₃
S-14	H	H	CH ₂ CO ₂ ⁻
S-15	CO ₂ C ₂ H ₅	H	CH ₃

表 E

化合物	结构
PMT-1	
PMT-2	
PMT-3	
PMT-4	
TU-2	

TU-3	
TU-4	
S-16	
S-19	

表 F

S-17	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2 \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{---CO}_2^- \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{---CO}_2^- \end{array} \text{Na}^+$
S-18	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} (\text{CH}_2)_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{---CO}_2^- \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{---CO}_2^- \end{array} \text{Na}^+$
S-20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}_2\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{NH} \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{S} \text{---} \text{S} \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \text{---} \text{CO}_2^- \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}_2^- \end{array} \end{array}$
S-21	$\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \text{---} \text{CO}_2^- \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}_2^- \end{array} \end{array}$
S-22	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}_2\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{S} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO}_2^- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{S} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO}_2^- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \text{---} \text{CO}_2^- \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}_2^- \end{array}$
S-23	$\text{HS} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NHCOCH}_2\text{CH}_2 \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CHO} \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CHO} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{CO}_2^- \end{array} \end{array}$
S-24	$\text{Cl} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \text{---} \text{CO}_2^- \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{NH} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array} \end{array}$

S-25	
S-26	
S-27	
S-28	
S-29	
S-30	

S-31	
S-32	
S-33	
S-34	
S-35	
S-36	

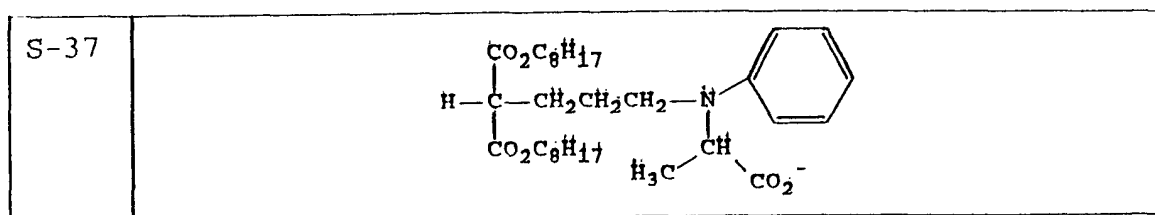


表 G
“非吸附性”可裂解电子给体化合物

化合物	
Comp-1	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{CH}-\text{CO}_2^- \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Comp-2	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CO}_2^- \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{CH}-\text{CO}_2^- \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Comp-8	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CO}_2^- $

上述各式中，由于可使用任何平衡离子，所以没有列出需要平衡 XY 化合物电荷的所需的平衡离子。常用的抗衡离子包括钠，钾，三乙铵 (TEA^+)，四甲基盐 (TMG^+)，二异丙铵 ($DTPA^+$)，和四丁铵 (TBA^+)。

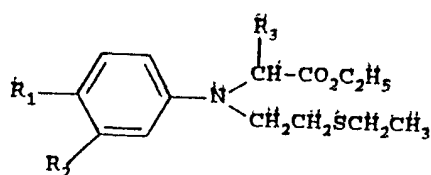
表H结合列出了根据式 $A-L-XY$ 在选用的可裂解给电子增感剂中含有的 XY 部分的电化学和激光闪光光解的数据。特别是该表列出了母体可裂解给电子部分 XY 的氧化势 E_1 ；氧化的 XY （包括 $X-Y^{\cdot+}$ ）的裂解速率 K_{fr} ；和游离基 $X\cdot$ 的氧化势 E_2 的数据。对于卤化银吸附基团 A 和被未取代烷基代替的连接基团 L 的模型化合物，在表H中报道了其 XY 部分的特性。在实际的化合物 $A-L-XY$ 中，这些特性可稍微不同于模型化合物的值，但无大干扰。表H中的数据说明了用于本发明的 $A-L-XY$ 化合物，这些化合物是可裂解的二电子给体增感剂，并满足了上述所有的三个标准，同时也是用于本发明的满足了头两个标准的可裂解的一电子供给增感剂，它产生具有不负于 -0.7 V 氧化势 E_2 的游离基 $X\cdot$ 。

表 H

化合物	XY部分的 E_1 (V)	X_Y 部分的 $K_{\pm}$ (S^{-1})	X_Y 部分的 E_2 (V)
S-1	0.22	1.1×10^6	< -0.9
S-3	0.34	6×10^7	< -0.9
S-8	0.38	1.3×10^7	< -0.9
S-12	0.40	$> 2 \times 10^7$	< -0.9
S-9	0.43	$> 2 \times 10^7$	< -0.9
S-14	0.48	$> 2 \times 10^7$	< -0.9
S-13	0.52	$> 2 \times 10^7$	< -0.9
S-11	0.54	$> 2 \times 10^7$	< -0.9
PMT-1	0.34	$> 2 \times 10^7$	< -0.9
PMT-2	0.43	$> 2 \times 10^7$	< -0.9
S-17	0.57	$\approx 3 \times 10^5$	> -0.5
S-18	0.57	$\approx 3 \times 10^5$	> -0.5

下表J 列出了其结构类似于上述所列本发明化合物但不裂解的一些比较化合物。

TABLE J
非裂解的比较化合物



化合物	R ₁	R ₂	R ₃
Comp-3	CH ₃	H	H
Comp-4	CH ₃	H	CH ₃
Comp-5	CH ₃ O	H	CH ₃
Comp-6			
Comp-7			

本发明中使用的可裂解电子给体大大不同于美国专利4,607,006中所述的卤化吸附(一)电子给体,已知其中所述的给电子部分,例如吩噻嗪、吩恶嗪、呋唑、二苯并吩噻嗪、二茂铁、三(2,2'-联吡啶基)合钨或三芳基胺,如同下述文献中所述的一样能形成极稳定的,即不能裂解的游离基阳离子: J. Heterocyclic Chem., vol. 12, 1975, pp 397-399, J. Org. Chem., Vol 42, 1977, pp 983-988; "The Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Vol XIII, pp 25-33, A. J. Bard 编辑, Marcel Dekker Inc. 出版; Advances in Physical Organic Chemistry, Vol 20. pp 55-180, V. Gold 编辑, 1984, Academic Press, NY.

出版。美国专利4,607,006中的给电子吸附化合物在氧化时每分子仅给出一个电子。在本发明的优选实施方案中,可裂解的电子给体能给出两个电子。

本发明这些可裂解电子给体也不同于其它已知照相用活性化合物如R-印字剂(R-typing agents)、成核剂和稳定剂。已知的R-印字剂如Sn配合物、硫脲二氧化物、硼氢化物、抗坏血酸以及胺硼烷为非常强的还原剂。这些物质一般进行多电子氧化作用,但具有相对于SCE比0V更负的氧化势。例如CRC Handbook of Chemistry and Physics, 55版, CRC Press Inc., Cleveland OH 1975, pp D122中报道了SnCl₂的氧化势为0~-0.10V,并且J. Electron Chem. Soc., 1992, Vol. 139, pp 2212-2217中报道了相对于SCE硼氢化物的氧化电势为-0.48V。当它们加到卤化银乳剂中后,这些氧化还原特性使卤化银自由还原,如此得到的改善的感光度常常伴有不希望的灰雾度。常规成核剂化合物如胂和酰胂不同于本文中所述的可裂解电子给体,其中成核剂通常以非活性形式加到感光乳剂中。仅在强碱性溶液,如在显影剂溶液中活化时成核剂才变成照相活性化合物,其中成核剂化合物在上述溶液中进行脱质子化反应或水解反应,得到强还原剂。另外与可裂解电子给体相反,传统R-印字剂和成核剂化合物的氧化一般伴有脱质子反应或水解反应,而不是所提到的键裂解反应。

本发明照相材料的乳剂层可以包含任何一层或多层照相材料感光层。按照本发明制备的照相材料可以是黑白材料、单色材料或彩色材料。彩色材料含有对三个主要光谱区的每一个区感光的染料成像单元。每一单元由对特定光谱区感光的单层乳剂层或多层乳剂层组成。感光材料的各层(包括成影像单元各层)可以本领域公知的各种次序排布。在另一种形式中,对三个主要光谱区的每一区感光的各乳剂层可排布成单一段层。

典型的彩色材料包括载有青色颜料成像单元、品红色染料成像单元以及黄色染料成像单元的片基,其中青色颜料成像单元由至少一层感红色卤化银乳剂层和与此结合的至少一种青色成色剂组成,品红色染料成像单元由至少一层感绿色卤化银乳剂层和与此结合的至少一种品红色成色剂组成,而黄色染料成像单元则由至少一种感蓝色卤化银乳剂层和与此结合的至少一种黄色染料成色剂组成。这种材料可含有其它附加层,如滤光层、隔离层、保护层、底层等等。

所有这些层均可涂布在片基上，片基可以是透明或反射的（例如纸片基）。

本发明照相材料也可包含有用的磁性记录材料，如文献Research Disclosure, Item 34390, November 1992中所述的，或透明磁性记录层如美国专利4,279,945和4,302,523中所述的透明片基背面上含有磁性颗粒的层。本发明照相材料典型地具有5至30微米总厚度（片基除外）。尽管感光层的次序可以变化，但在透明片基上一般以感红色层，感绿色层和感蓝色层的次序排布（即感蓝色层离片基最远），而在反射片基上较典型地以相反次序排布。

本发明还涉及本发明照相材料的应用，它们通常称作一次性使用相机（或“镜头胶片”单元）。这些相机以预装有胶片的形式出售并且整个相机连同相机内仍保留的曝光胶片一同返回加工洗印者手中。这种相机可以带有玻璃或塑料镜头，通过镜头曝光照相材料。

下面讨论迄今本发明照相材料中使用的适宜材料，请参阅Research Disclosure, September 1994, Number 365, Item 36544, 此文献以后用术语“Research Disclosure I.”表示。以下称作的“节”的是指文献Research Disclosure I中的“节”，另有说明除外。所有用作参考的Research Disclosures均由Kenneth Mason Publications Ltd. 出版(Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, ENGLAND)。前述参考文献以及本申请中所引用的所有其它参考文献在此均引入本文作为参考。

本发明照相材料中使用的卤化银乳剂可以为负片工作乳剂，如表面感光乳剂或未雾化内部潜影形成乳剂，或为内部潜影形成溶剂的正片工作乳剂（它们或在照相材料中雾化或在冲洗加工过程中被雾化）。适宜的乳剂及其制备以及化学和光谱增感的方法见第I至V节中所述。第V至XX节中描述了彩色照相材料和显影调节剂。可在照相材料中使用的载色剂见第I至X节中所述；各种添加剂如增白剂、防灰雾剂、稳定剂、光吸收和散射物、坚膜剂、涂布助剂、增塑剂、润滑剂和消光剂参见第VI至XIII节中所述。制备方法参见所有章节中所述，层排方法尤见第XI节中所述，交变曝光见第XVI节中所述，冲洗加工方法和显影剂见第XIX和XX节中所述。

利用负片工作卤化银乳剂可形成负像。任选地可形成正（或反转）像，不过一般首先形成负像。

本发明照相材料也可使用彩色成色剂（如用于调节隔离层校正水平）和蒙罩成色剂如下述专利文献中所述的那些：EP 2 1 3 4 9 0；日本公开申请5 8 -1 7 2，6 4 7；美国专利2，9 8 3，6 0 8；德国申请DE 2，7 0 6，1 1 7 C；英国专利1，5 3 0，2 7 2；日本申请A -1 1 3 9 3 5；美国专利4，0 7 0，1 9 1 和德国申请DE 2，6 4 3，9 6 5。蒙罩成色剂可被改变或屏蔽。

为了改善影像质量，照相材料也可含有能促进或调节漂白或定影加工步骤的物质。下述文献中所述的漂白促进剂特别有用：EP 1 9 3 3 8 9；EP 3 0 1 4 7 7；US 4，1 6 3，6 6 9；US 4，8 6 5，9 5 6 和US 4，9 2 3，7 8 4。同样还考虑使用成核剂、显影促进剂或其前体（英国专利2，0 9 7，1 4 0；英国专利2，1 3 1，1 8 8）；显影抑制剂和其前体（美国专利5，4 6 0，9 3 2；美国专利5，4 7 8，7 1 1）；电子转移剂（美国专利4，8 5 9，5 7 8；美国专利4，9 1 2，0 2 5）；防灰雾和防混色剂如氢醌、氨基酚、胺、酸的衍生物；儿茶酚；抗坏血酸；酰肼；磺酰氨基酚；以及非彩色成色剂。

本发明照相材料还可含有滤光颜料层，它包含以水包油型分散液、胶乳分散液或固体颗粒分散液形式存在的胶态银溶液或黄色和/或品红色滤光颜料和/或抗晕染料（特别位于所有感光乳剂层的底层上或者位于载有所有感光乳剂层的片基的背面上）。另外，它们可与“模糊”（“Smearing”）成色剂一起使用（如US 4，3 6 6，2 3 7；EP 0 9 6 5 7 0；US 4，4 2 0，5 5 6 和US 4，5 4 3，3 2 3 中所述）。同样，如日本申请6 1 /2 5 8，2 4 9 或US 5，0 1 9，4 9 2 中所述，成色剂可以被护形式被屏蔽或被涂布。

本发明照相材料可进一步包含影像调节化合物如“显影抑制型释放”化合物（DIR'S）。对于本发明的照相材料，实用的附加DIR'S 是本领域公知的，其实例可见下述美国专利中所述：

3，1 3 7，5 7 8；3，1 4 8，0 2 2；3，1 4 8，0 6 2；3，2 2 7，5 5 4；3，3 8 4，6 5 7；3，3 7 9，5 2 9；3，6 1 5，5 0 6；3，6 1 7，2 9 1；3，6 2 0，7 4 6；3，7 0 1，7 8 3；3，7 3 3，2 0 1；4，0 4 9，4 5 5；4，0 9 5，9 8 4；4，1 2 6，4 5 9；4，1 4 9，8 8 6；4，1 5 0，2 2 8；4，2 1 1，5 6 2；

4, 2 4 8, 9 6 2; 4, 2 5 9, 4 3 7; 4, 3 6 2, 8 7 8; 4, 4 0 9, 3 2 3; 4, 4 7 7, 5 6 3; 4, 7 8 2, 0 1 2; 4, 9 6 2, 0 1 8; 4, 5 0 0, 6 3 4; 4, 5 7 9, 8 1 6; 4, 6 0 7, 0 0 4; 4, 6 1 8, 5 7 1; 4, 6 7 8, 7 3 9; 4, 7 4 6, 6 0 0; 4, 7 4 6, 6 0 1; 4, 7 9 1, 0 4 9; 4, 8 5 7, 4 4 7; 4, 8 6 5, 9 5 9; 4, 8 8 0, 3 4 2; 4, 8 8 6, 7 3 6; 4, 9 3 7, 1 7 9; 4, 9 4 6, 7 6 7; 4, 9 4 8, 7 1 6; 4, 9 5 2, 4 8 5; 4, 9 5 6, 2 6 9; 4, 9 5 9, 2 9 9; 4, 9 6 6, 8 3 5; 4, 9 8 5, 3 3 6 和在下述专利公开说明书中所述GB 1, 5 6 0, 2 4 0; GB 2, 0 0 7, 6 6 2; GB 2, 0 3 2, 9 1 4; GB 2, 0 9 9, 1 6 7; DE 2, 8 4 2, 0 6 3, DE 2, 9 3 7, 1 2 7; DE 3, 6 3 6, 8 2 4; DE 3, 6 4 4, 4 1 6 以及下述欧洲专利公开中所述: 2 7 2, 5 7 3; 3 3 5, 3 1 9; 3 3 6, 4 1 1; 3 4 6, 8 9 9; 3 6 2, 8 7 0; 3 6 5, 2 5 2; 3 6 5, 3 4 6; 3 7 3, 3 8 2; 3 7 6, 2 1 2; 3 7 7, 4 6 3; 3 7 8, 2 3 6; 3 8 4, 6 7 0; 3 9 6, 4 8 6; 4 0 1, 6 1 2; 4 0 1, 6 1 3。

C. R. Barr, J. R. Thirtle和P. W. Vittum 发表在Photographic Science and Engineering, Vol. 13, P. 174(1969)中标题为“Developer-Inhibitor-Releasing (DIR) Couplers for Color Photography”的文章内也公开了DIR化合物, 此文献在此引入本文作为参考。

同样可以预料, 利用本发明原理可以得到如下述文献中所述的反射彩色照片: Research Disclosure, November 1979, Item 18716, 可从KennethMason Publications, Ltd. 得到, Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire PO101 7DQ, England, 此文献在此引入本文作为参考。形成本发明照相材料的乳剂和各种物质可以与环氧溶剂 (EP 0 1 6 4 9 6 1); 附加稳定剂 (如US 4, 3 4 6, 1 6 5; US 4, 5 4 0, 6 5 3 和US 4, 9 0 6, 5 5 9 中所述); 非扩散螯合剂如US 4, 9 9 4, 3 5 9 中用于降低多价阳离子如钙的敏感性的那些化合物, 以及如US 5, 0 6 8, 1 7 1 和US 5, 0 9 6, 8 0 5 中所述的降色斑剂一起涂布到如US 4, 9 1 7, 9 9 4 中所述的pH已调节的片基上。可在本发明照相

材料中使用的其它化合物见下述日本公开申请中所述：8 3 -0 9 , 9 5 9 ; 8 3 -6 2 , 5 8 6 ; 9 0 -0 7 2 , 6 2 9 , 9 0 -0 7 2 , 6 3 0 ; 9 0 -0 7 2 , 6 3 2 ; 9 0 -0 7 2 , 6 3 3 ; 9 0 -0 7 2 , 6 3 4 ; 9 0 -0 7 7 , 8 2 2 ; 9 0 -0 7 8 , 2 2 9 ; 9 0 -0 7 8 , 2 3 0 ; 9 0 -0 7 9 , 3 3 6 ; 9 0 -0 7 9 , 3 3 8 ; 9 0 -0 7 9 , 6 9 0 ; 9 0 -0 7 9 , 6 9 1 ; 9 0 -0 8 0 , 0 4 8 7 ; 9 0 -0 8 0 , 4 8 9 ; 9 0 -0 8 0 , 4 9 0 ; 9 0 -0 8 0 , 4 9 1 ; 9 0 -0 8 0 , 4 9 2 ; 9 0 -0 8 0 , 4 9 4 ; 9 0 -0 8 5 , 9 2 8 ; 9 0 -0 8 6 , 6 6 9 ; 9 0 -0 8 6 , 6 7 0 ; 9 0 -0 8 7 , 3 6 1 ; 9 0 -0 8 7 , 3 6 2 ; 9 0 -0 8 7 , 3 6 3 ; 9 0 -0 8 7 , 3 6 4 ; 9 0 -0 8 8 , 0 9 6 ; 9 0 -0 8 8 , 0 9 7 ; 9 0 -0 9 3 , 6 6 2 ; 9 0 -0 9 3 , 6 6 3 ; 9 0 -0 9 3 , 6 6 4 ; 9 0 -0 9 3 , 6 6 5 ; 9 0 -0 9 3 , 6 6 6 ; 9 0 -0 9 3 , 6 6 8 ; 9 0 -0 9 4 , 0 5 5 ; 9 0 -0 9 4 , 0 5 6 ; 9 0 -1 0 1 , 9 3 7 ; 9 0 -1 0 3 , 4 0 9 ; 9 0 -1 5 1 , 5 7 7 。

本发明照相材料中使用的卤化银可以为碘溴化银、溴化银、氯化银、氯溴化银、氯碘溴化银等等。

卤化银颗粒类型优选为多晶型、立方体型和八面体型。卤化银的粒度可以具有已知的照相组合物中适用的任何分布方式，并可以被多分散或单分散。

也可使用片状颗粒卤化银乳剂。片状颗粒是指那些具有两个平行主面且每一面均大于任何剩余的颗粒面的颗粒，而片状颗粒乳剂则是指其中片状颗粒的量占总颗粒投影面积的至少3 0 %，较典型的至少占5 0 %，优选> 7 0 %且最好> 9 0 %的乳剂。片状颗粒可构成几乎全部 (> 9 7 %) 总颗粒投影面积。片状颗粒乳剂可以是高形态比片状颗粒乳剂，即 $ECD/t > 8$ ，其中ECD表示具有与颗粒投影面积相同面积的圆的直径，t表示片状颗粒厚度；中形态比片状颗粒乳剂，即 $ECD/t = 5$ 至8；或低形态比片状颗粒乳剂，即 $ECD/t = 2$ 至5。本发明乳剂典型地显示出高片状度 (tabularity) (T)，其中T (即 ECD/t^2) > 2.5，ECD和t均以微米 (μm) 测得。片状颗粒可以具有适合获得片状颗粒乳剂目标平均形态比和/或平均片状度的任何厚度。优选地，满足投影面积要求的片状颗粒为那些厚度< 0.3 μm 的颗粒，特别优选薄 (< 0.2 μm) 片状颗粒，为获得最佳片状颗粒性能，特别期待

超薄 ($< 0.07 \mu\text{m}$) 片状颗粒。当对蓝光的感光速度取决于碘卤化物片状颗粒的自然蓝光吸收时, 可考虑较厚片状颗粒, 典型也可高达 $0.5 \mu\text{m}$ 厚度。

Houes的美国专利4, 490, 458、Maskasky的美国专利4, 459, 353和Yagi等人的EP 0 410 410 举例说明了高碘片状颗粒乳剂。卤化银形成的具有面心立方(石盐型)晶体点阵结构的片状颗粒可以具有{100}或{111}主表面。含有{111}主表面片状颗粒的乳剂, 包括那些具有受控颗粒分散度, 卤化物分布、双晶面间距、边缘结构和颗粒位错以及吸收{111}颗粒面稳定剂的乳剂, 见Research Disclosure I, Section I.B. (3) (P 503) 中所引用的参考文献内所述。

本发明中使用的卤化银颗粒可按照本领域公知方法制备, 如Research Disclosure I 和James, The Theory of the Photographic Process 中所述的那些方法。这些方法包括如氨法乳剂制备法、中性法或酸性法乳剂制备法以及本领域已知的其它方法。这些方法一般包括在保护胶体存在下混合水溶银盐和水溶性卤化物盐, 在沉降形成卤化银过程中控制温度、 pAg 、 pH 值为适当值。

在沉降过程中可加入一种或多种掺杂剂(非银和卤化物的颗粒包藏物(grain occlusions))以改进颗粒性能。例如, 公开在Research Disclosure, Item 36544, Section I. Emulsion grains and their Preparation, Sub-Section G. Grain modifying Conditions and adjustments, 第(3), (4)和(5)段落中的任何各种常规掺杂剂均可在本发明乳剂中使用。另外, 特别考虑用含有一种或多种有机配体的过渡金属六配位配合物掺杂颗粒, 如Olm等人在美国专利5, 360, 712中所教导的那样, 此文献在此引入本文用作参考。

特别考虑按Research Disclosure Item 36736 Published November 1994 中所述那样, 在颗粒的面心立方体晶体点阵中掺入掺杂剂, 所述掺杂剂通过形成浅电子陷阱(以下也称作SET)能增加成像速度, 上述文献在此引入本文作为参考。

SET掺杂剂在颗粒内的任何位置均是有效的。当掺入额外的50%颗粒(以银为基准)SET掺杂剂时, 一般能得到更好的结果。适合SET掺杂剂掺入的最佳颗粒范围为占形成颗粒总银量的50%至85%。SET掺杂剂可

以一次加到反应器中，或者在一般时间周期内注入到反应容器内，与此同时颗粒沉降在继续进行。通常，形成S E T 的掺杂剂以至少 1×10^{-7} 摩尔/摩尔银至高达其溶解极限的浓度，典型地以高达约 5×10^{-4} 摩尔/摩尔银的浓度掺入。

已知S E T 掺杂剂能有效减少倒易律失效。特别优选使用铱六配位配合物或 Ir^{+4} 配合物作为S E T 掺杂剂。

为了减少倒易律失效，不能有效提供浅电子陷阱的铱掺杂剂（非S E T 掺杂剂）也可掺入到卤化银颗粒乳剂的颗粒中。

为有效改善倒易律， Ir 可以在颗粒结构内的任何位置上存在。为使 Ir 掺杂剂产生改善的倒易律，在颗粒结构内的优选位置是在下述颗粒范围内，这些颗粒是在形成沉降颗粒的最初60 %总银量之后和最终1 %总银量之前（最优选在最终3 %总银量之前）这段期间形成的颗粒。掺杂剂可以一次性加到反应容器内，或者在一段时间周期内注入到反应容器内，与此同时颗粒沉降在继续进行。通常，倒易律改进的非S E T Ir 掺杂剂以其最低有效浓度掺入。

本发明照相材料的反差（度）可进一步利用如Mc Dugl e 等人在美国专利4, 933, 272 中所述的含有亚硝酰或硫亚硝酰配体的六配位配合物（N Z 掺杂剂）掺杂颗粒增加，上述文献在此引入本文用作参考。

增大反差的掺杂剂可以掺入到颗粒结构的任何合适位置。然而，如果N Z 掺杂剂存在于颗粒表面，则它能降低颗粒的感光度。为此优选的是N Z 掺杂剂位于颗粒内，以便它们与颗粒表面被形成碘化银颗粒过程中沉降的至少1 %（最优选至少3 %）银总量分离开。优选的N Z 掺杂剂的反差增加浓度在 1×10^{-11} 至 4×10^{-8} 摩尔/摩尔银范围内，特别优选浓度在 10^{-10} 至 10^{-8} 摩尔/摩尔银范围之内。

尽管上面已给出各种S E T、非S E T Ir 和N Z 掺杂剂的一般优选浓度范围，但应认识到，具体应用时通过常规测试方法可以确定这些一般范围内的具体最佳浓度范围。特别期待单独或结合使用S E T、非S E T Ir 和N Z 掺杂剂。例如，特别优选含有S E T 掺杂剂和非S E T Ir 掺杂剂结合物的颗粒。类似地S E T 和N Z 掺杂剂也可结合使用。同样非S E T 掺杂剂的N Z 和 Ir 掺杂剂也可结合使用。最后，非S E T Ir 掺杂剂可以与S E T 掺杂剂和N Z 掺杂剂结合使用。对于三种类型掺杂剂结合，就沉淀而言，一般

最适宜于先掺入N Z 掺杂剂, 接着掺入S E T 掺杂剂, 最后掺入非S E T I r 掺杂剂。

典型地, 本发明照相材料提供了乳剂形式卤化银。感光乳剂一般含用作照相材料层的涂布乳剂载色剂。有用的载色剂包括天然存在的物质如蛋白质、蛋白质衍生物、纤维素衍生物(如纤维素酯)、明胶(如碱处理过的明胶如猫骨或皮胶, 或酸处理过的明胶如猪皮胶)、明胶衍生物(如乙酰化明胶、苯甲酸化明胶等), 以及如Research Disclosure I中所述的其它物质; 另外, 可用作载色剂或载色剂增量剂的物质为亲水透水性胶体。所述胶体包括合成聚合胶溶剂, 载体和/或粘合剂如聚乙烯醇、聚乙烯内酰胺、丙烯酰胺聚合物、聚乙烯醇缩醛、烷基和磺烷基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯聚合物、水解的聚乙酸乙烯酯、聚酰胺、聚乙烯吡啶、甲基丙烯酰胺共聚物等等, 如Research Disclosure I中所述。载色剂可以以在感光乳剂中实用的任何量存在于乳剂内。乳剂也可包含感光乳剂中有用的任何已知附加物。

本发明中使用的卤化银最好经受过化学增感作用。可用于卤化银化学增感的化合物和方法为本领域公知的, 参见 Research Disclosure I 及其引用的参考文献中所述。用作化学增感剂的化合物包括例如活性明胶、硫、硒、碲、金、铂、钯、铋、铊、铕、铈、铈或其结合物。如在Research Disclosure I, 第I V 节(P 5 1 0 -5 1 1) 及其引用的参考文献中所述, 化学增感作用是在5 至1 0 p A g 值、4 至8 p H 值以及3 0 至8 0 °C温度下进行的。

卤化银可被增感染料用本领域已知的任何方法 增感, 如 Research Disclosure I中所述的方法。染料可以在乳剂涂布到照相材料之前的任何时候(如在化学增感期间或之后) 或在乳剂涂布到照相材料的同时加到卤化银和亲水胶体的乳剂内。染料可以以例如水或醇的溶液形式加入。染料/ 卤化银乳剂可以与成彩色影像成色剂的分散液在涂布之前立即混合, 或者在涂布前一段时间(例如2 小时) 预混合。

本发明照相材料采用任何已知方法(包括Research Disclosure I, Section XVI中所述的那些方法) 成影像曝光。这类方法一般包括在可见光谱区曝光, 典型的这种曝光是通过镜头实物影像曝光, 不过曝光也可以是利用发光装置(如发光二极管、C R T 等) 对贮存影像(如计算机贮存影像) 曝光。

包含本发明组合物的照相材料可以用大量已知的使用众多冲洗配方中的任

何配方的照相冲洗加工方法中的任何方法冲洗加工, 例如见Research Disclosure I 或T. H. James (编者) 的The Theory of the Photographie Process, 4th Edition, Macmillan, New York, 1977 中所述。在冲洗加工负片材料时, 材料先用颜色显影剂 (即指与成色剂形成有色影像染料的显影剂) 处理, 然后用氧化剂和溶剂处理, 除去银和卤化银。在冲洗加工彩色反转片材料时, 材料先用黑白显影剂 (即不与成色剂化合物形成有色染料的显影剂) 处理, 随后进行灰雾卤化银处理 (通常为化学灰雾或光致灰雾), 接着用彩色显影剂处理。优选的颜色显影剂为苯二胺。特别优选: 4-氨基-N, N-二乙基苯胺盐酸盐、4-氨基-3-甲基-N, N-二乙基苯胺盐酸盐、4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(β -(甲磺酰氨基)乙基苯胺倍半硫酸盐水合物、4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(β -羟乙基)苯胺硫酸盐、4-氨基-3- β -(甲磺酰氨基)乙基-N, N-二乙基苯胺盐酸盐和4-氨基-N-乙基-N-(2-甲氧基乙基)-间-甲苯胺磺酸。

通过结合使用成染料影像还原剂和隋性过渡金属离子配合物氧化剂和/或过氧化物氧化剂冲洗加工, 可以形成或放大染料影像, 其中的还原剂和配合物氧化剂如见Bissonette的美国专利3, 748, 138、3, 826, 652、3, 862, 842和3, 989, 526以及Travis的美国专利3, 765, 891中所述, 而过氧化物氧化剂则可见下述文献中的举例说明: Matejeo 的美国专利3, 674, 490, Research Disclosure, Vol. 116, December, 1973, Item 11660和Bissonette Research Disclosure, Vol 148, August, 1976, Items 14836, 14846和14847。本发明的照相材料特别适合于用如下述文献中所述冲洗加工方法形成染料影像: Dunn等人的美国专利3, 822, 129, Bissonette的美国专利3, 834, 907和3, 902, 905; Bissonette等人的美国专利3, 847, 619; Mowrey的美国专利3, 904, 413; Hirai等人的美国专利4, 880, 725; Iwano的美国专利4, 954, 425; Marsden等人的美国专利4, 983, 504; Evans等人的美国专利5, 246, 822; Twist的美国专利5, 324, 624; Fyson的EP0 487 616, ; Tannahill等人的WO 90/13059; Marsden等人的WO 90/130

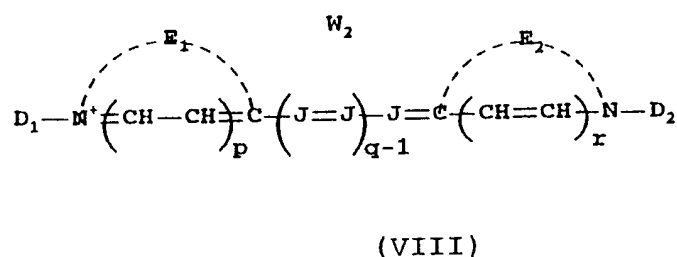
6 1 ; Grimsey等人的WO 9 1 /1 6 6 6 6 ; Fyson的WO 9 1 / 1 7 4 7 9 ; Marsden等人的WO 9 2 /0 1 9 7 2 ; Tannahill的WO 9 2 / 0 5 4 7 1 ; Henson的WO 9 2 /0 7 2 9 9 ; Twist的WO 9 3 / 0 1 5 2 4 和WO 9 3 /1 1 4 6 0 以及Wingender等人的German OLS 4 , 2 1 1 , 4 6 0 。

显影之后进行漂白定影以除去银或卤化银，水洗和干燥。

本发明可裂解给电子增感剂化合物可通过直接分散的方式包含于卤化银乳剂中，或将它们溶解于如水、甲醇或乙醇的溶剂，或这些溶剂的混合物中，并将形成的溶液加到乳剂中。也可以把本发明化合物加入到含基质和/或表面活性剂的溶液，或将本发明化合物掺入到含水浆液或明胶分散液中，然后加到乳剂中。在乳剂中可裂解电子给体可以作为唯一的增感剂。因此，在本发明优选方案中，也可将增感染料加到乳剂中。化合物的加入可以在加入增感染料以前、期间或之后进行。

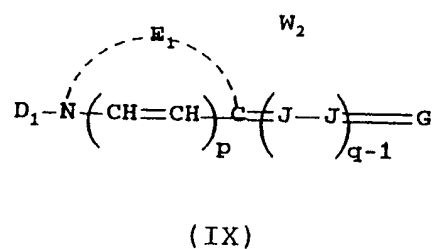
本发明使用的可裂解给电子化合物的量可以在低至 1×10^{-8} 到高至约0.01 摩尔/摩尔乳剂层中的银，优选乳剂层中的含量低至 5×10^{-7} 到高至约0.001 摩尔/摩尔乳剂层中的银。当二电子给体增感剂的XY基团的氧化势 E_1 为比较低电势时，其活性比较高，仅需使用比较少量的增感剂。当可裂解的电子给体增感剂的XY基团的氧化势比较高时，每摩尔银盐需要使用较大的该增感剂，对于可裂解的一电子给体增感剂，相对于每摩尔银也需使用较大量。

常规光谱增感染料可以与本发明可裂解给电子增感剂联合使用。可以使用的优选增感染料是花青，部花青，苯乙烯基，半花青或复合花青染料。可以使用的说明性增感染料是下列通式(VIII)到(XII)的染料：



其中

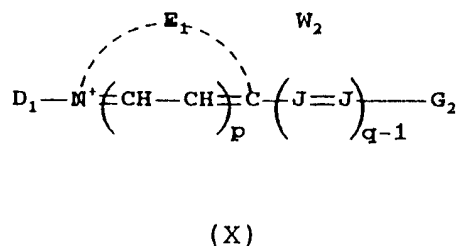
E_1 和 E_2 表示组成取代或未取代环所需的原子, 并且可以相同或不同,
 各 J 独立表示取代或未取代次甲基,
 q 表示 1 至 4 的正整数,
 p 和 r 各自独立表示 0 或 1,
 D_1 和 D_2 各自独立表示取代或未取代烷基或未取代芳基, 以及
 W_2 表示平衡电荷所必需的抗衡离子;



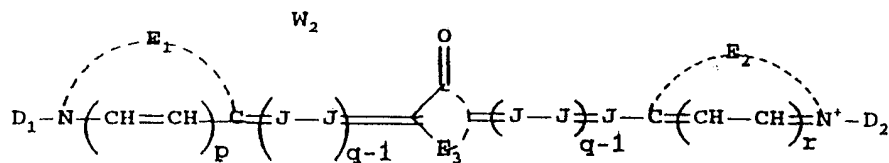
其中 E_1 , D_1 , J , p , q , 和 W_2 的定义同上式 (VIII) 中所述且 G 表示



其中 E_4 表示组成取代或未取代杂环核所需的原子, 并且 F 和 F' 各自独立表示氟基、酯基、酰基、氨基甲酰基或烷基磺酰基;

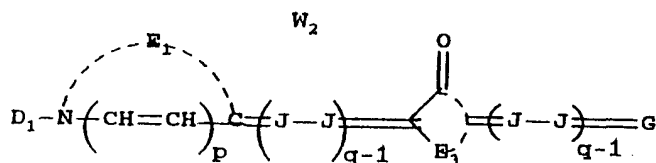


其中 D_1 , E_1 , J , p , q 和 W_2 的定义同上式 (VIII) 中所述并且 G_2 取代或未取代的氨基或取代或未取代的芳基;



(XI)

其中 D_1 , E_1 , D_2 , E_2 , J , p , q , r 和 W_2 的定义同上式 (VIII) 中所述并且 E_3 的定义同上式 (IX) 中的 E_4 定义;



(XII)

其中 D_1 , E_1 , J , G , p , q , r 和 W_2 的定义同上式 (VIII) 中所述并且 E_3 的定义同上式 (IX) 中所述。

上述各式中, E_1 和 E_2 各自独立表示组成取代或未取代5 - 或6 - 员杂环核所需的原子。这些包括下述取代或未取代杂环核: 噻唑核、吡恶唑核、硒杂唑 (selenazole) 核、喹啉核、碲杂唑 (tellurazole) 核、吡啶核、噻唑啉核、二氢吡啶核、吡恶二唑核、噻二唑核或咪唑核。这类核可以用已知取代基取代, 如卤素 (如氯、氟、溴)、烷氧基 (如甲氧基、乙氧基)、取代或未取代烷基 (如甲基、三氟甲基)、取代或未取代芳基、取代或未取代芳烷基、磺酸酯以及本领域已知的其它基团。

在本发明的一个实施方案中, 当使用式 (VIII) 染料时, E_1 和 E_2 各自独立表示形成下述杂环核所必需的原子: 取代或未取代的噻唑核、取代或未取代的碲杂唑核取代或未取代的咪唑核、或取代或未取代的吡恶唑核。

对于 E_1 和 E_2 , 可用的核的实例包括: 噻唑核如噻唑、4 - 甲基噻唑、4 - 苯基噻唑、5 - 甲基噻唑、5 - 苯基噻唑、4, 5 - 二甲基噻唑、4, 5

-二苯基噻唑、4-(2-噻吩基)噻唑、苯并噻唑、4-氯苯并噻唑、5-氯苯并噻唑、6-氯苯并噻唑、7-氯苯并噻唑、4-甲基苯并噻唑、5-甲基苯并噻唑、6-甲基苯并噻唑、5-溴苯并噻唑、6-溴苯并噻唑、5-苯基苯并噻唑、6-苯基苯并噻唑、4-甲氧基苯并噻唑、5-甲氧基苯并噻唑、6-甲氧基苯并噻唑、4-乙氧基苯并噻唑、5-乙氧基苯并噻唑、四氢苯并噻唑、5,6-二甲氧基苯并噻唑、5,6-二甲氧基苯并噻唑、5-羟基苯并噻唑、6,5-二羟基苯并噻唑、萘并[2,1-d]噻唑、5-乙氧基萘并[2,3-d]噻唑、8-甲氧基萘并[2,3-d]噻唑、7-甲氧基萘并[2,3-d]噻唑、4'-甲氧基硫茛并-7',6'-4,5-噻唑等; 噻唑核如4-甲基噻唑、5-甲基噻唑、4-苯基噻唑、4,5-二苯基噻唑、4-乙氧基噻唑、4,5-二甲基噻唑、5-苯基噻唑、苯并噻唑、5-氯苯并噻唑、5-甲基苯并噻唑、5-苯基苯并噻唑、6-甲基苯并噻唑、5,6-二甲基苯并噻唑、4,6-二甲基苯并噻唑、5-乙氧基苯并噻唑、5-氯苯并噻唑、6-甲氧基苯并噻唑、5-羟基苯并噻唑、6-羟基苯并噻唑、萘并[2,1-d]噻唑、萘并[1,2-d]噻唑等; 硒杂噻唑核如4-甲基硒杂噻唑、4-苯基硒杂噻唑、苯并硒杂噻唑、5-氯苯并硒杂噻唑、5-甲氧基苯并硒杂噻唑、5-羟基苯并硒杂噻唑、四氢苯并硒杂噻唑、萘并[2,1-d]硒杂噻唑、萘并[1,2-d]硒杂噻唑等; 吡啶核如2-吡啶、5-甲基-2-吡啶、4-吡啶、3-甲基-4-吡啶、3-甲基-4-吡啶等; 喹啉核如2-喹啉、3-甲基-2-喹啉、5-乙基-2-喹啉、6-氯-2-喹啉、8-氯-2-喹啉、6-甲氧基-2-喹啉、8-乙氧基-2-喹啉、8-羟基-2-喹啉、4-喹啉、6-甲氧基-4-喹啉、7-甲基-4-喹啉、8-氯-4-喹啉等、碲杂噻唑核如苯并碲杂噻唑、萘并[1,2-d]苯并碲杂噻唑、5,6-二甲氧基苯并碲杂噻唑、5-甲氧基在苯并碲杂噻唑、5-甲基苯并碲杂噻唑; 噻唑啉核如噻唑啉、4-甲基噻唑啉等; 苯并咪唑核如苯并咪唑、5-三氟甲基苯并咪唑、5,6-二氯苯并咪唑; 以及吡啶核如3,3-二甲基吡啶、3,3-二乙基吡啶、3,3,5-三甲基吡啶; 或二唑核如5-苯基-1,3,4-噁二唑、5-甲基-1,3,4-噁二唑。

F和F'各自代表氟基, 酯基如乙氧羰基、甲氧羰基等, 酰基, 氨基甲酰基或烷基磺酰基如乙磺酰基、甲磺酰基等; 对于E₄, 有用核的实例包括2-

硫代-2, 4 - 噁二唑烷二酮核 (即2 - 硫代-2, 4 - (3 H, 5 H) 噁二唑烷二酮系列 (如3 - 乙基-2 - 硫代-2, 4 - 噁二唑烷二酮、3 - (2 - 磺乙基) - 2 - 硫代-2, 4 - 噁二唑烷二酮、3 - (4 - 磺丁基) - 2 - 硫代-2, 4 - 噁二唑烷二酮、3 - (3 - 羧丙基) - 2 - 硫代-2, 4 - 噁二唑烷二酮等) ; 硫茚酮核 (如2 - (2 H) - 硫茚酮等) , 2 - 硫代-2, 5 - 噻唑烷二酮核 (即2 - 硫代-2, 5 - (3 H, 4 H) - 噻唑烷二酮系列) (如3 - 乙基-2 - 硫代-2, 5 - 噻唑烷二酮等) ; 2, 4 - 噻唑烷二酮核 (如2, 4 - 噻唑烷二酮、3 - 乙基-2, 4 - 噻唑烷二酮、3 - 苯基-2, 4 - 噻唑烷二酮、3 - α - 萘基-2, 4 - 噻唑烷二酮等) ; 噻唑烷酮核 (如4 - 噻唑烷酮、3 - 乙基-4 - 噻唑烷酮、3 - 苯基-4 - 噻唑烷酮、3 - α - 萘基-4 - 噻唑烷酮等) ; 2 - 噻唑啉-4 - 酮系列 (如2 - 乙硫基-2 - 噻唑啉-4 - 酮、2 - 烷基苯基氨基-2 - 噻唑啉-4 - 酮、2 - 二苯基氨基-2 - 噻唑啉-4 - 酮等) ; 2 - 亚氨基-4 - 噁二唑烷酮 (即假海因) 系列 (如2, 4 - 咪唑烷二酮如 (海因) 系列 (如2, 4 - 咪唑烷二酮、3 - 乙基-2, 4 - 咪唑烷二酮、3 - 苯基-2, 4 - 咪唑烷二酮、3 - α - 萘基-2, 4 - 咪唑烷二酮、1, 3 - 二乙基-2, 4 - 咪唑烷二酮、1 - 乙基-3 - 苯基-2, 4 - 咪唑烷二酮、1 - 乙基-2 - α - 萘基-2, 4 - 咪唑烷二酮、1, 3 - 二苯基-2, 4 - 咪唑烷二酮等) ; 2 - 硫代-2, 4 - 咪唑烷二酮 (即2 - 硫代海因) 核 (如2 - 硫代-2, 4 - 咪唑烷二酮、3 - 乙基-2 - 硫代-2, 4 - 咪唑烷二酮、3 - (2 - 羧乙基) - 2 - 硫代-2, 4 - 咪唑烷二酮、3 - 苯基-2 - 硫代-2, 4 - 咪唑烷二酮、1 - 乙基-3 - 萘基-2 - 硫代-2, 4 - 咪唑烷二酮、1, 3 - 二苯基-2 - 硫代-2, 4 - 咪唑烷二酮等) ; 2 - 咪唑啉-5 - 酮核。

G₂ 表示取代或未取代氨基 (如伯氨基、苯胺基) , 或取代或未取代芳基 (如苯基、萘基、二烷基氨基苯基、甲苯基、氯苯基、硝基苯基) 。

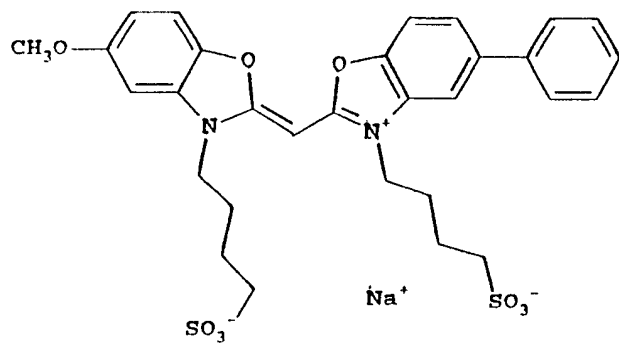
按照式 (VIII) - (XII) , 各J 表示取代或未取代次甲基。有关次甲基的取代基实例包括烷基 (优选含1 - 6 个碳原子的烷基, 如甲基、乙基等) 和芳基 (如苯基) 。另外, 次甲基上的取代基可形成桥连键。

W₂ 表示平衡染料分子电荷的抗衡离子。这类抗衡离子包括阳离子和阴离子, 例如钠、钾、三乙铵、四甲基胍盐、二异丙基铵和四丁基铵、氯化物、溴

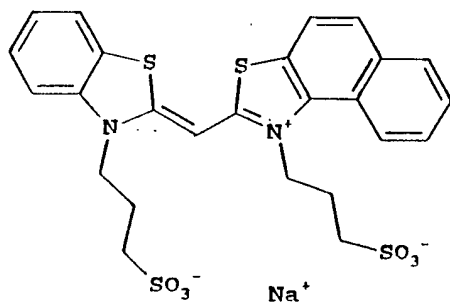
化物、碘化物、对甲苯磺酸盐等等。

D₁ 和 D₂ 各自独立表示取代或未取代的芳基 (优选含6 - 15 碳原子), 或更优选表示取代或未取代的烷基 (优选含1 - 6 碳原子)。芳基实例包括苯基、甲苯基、对-氯苯基和对-甲氧基苯基。烷基实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基、环己基、癸基、十二烷基等。以及取代烷基 (优选含1 - 6 碳原子上午取代低级烷基), 如羟基烷基如2 - 羟基乙基、4 - 羟基丁基等, 羧烷基如2 - 羧乙基、4 - 羧丁基等, 磺烷基如2 - 磺乙基、3 - 磺丁基、4 - 磺丁基等, 硫酸基烷基等, 酰氧基烷基如2 - 乙酰氧基乙基、3 - 乙酰氧基丙基、4 - 丁酰氧基丁基等, 烷氧羰基烷基如2 - 甲氧羰基乙基、4 - 乙氧羰基丁基等, 或芳烷基如苄基、苯乙基等, 烷基或芳基可被一个或多个上述取代烷基中的取代基取代。

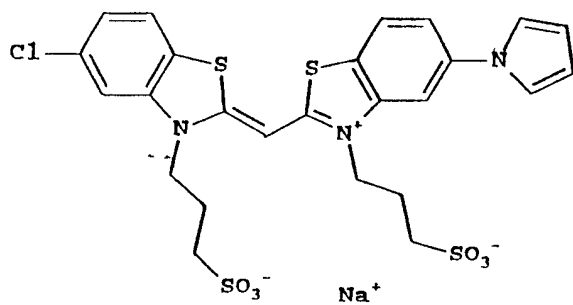
特别优选的染料包括:



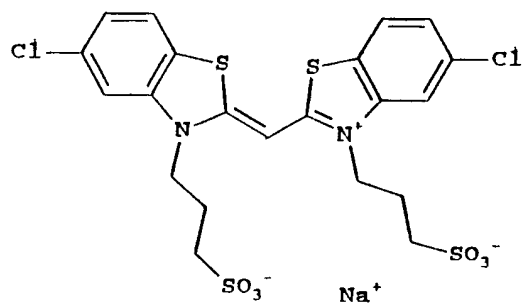
染料 1



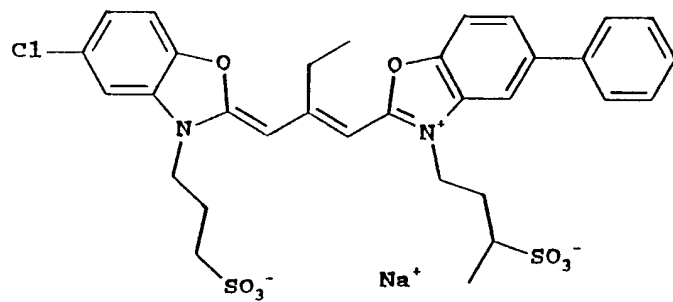
染料 2



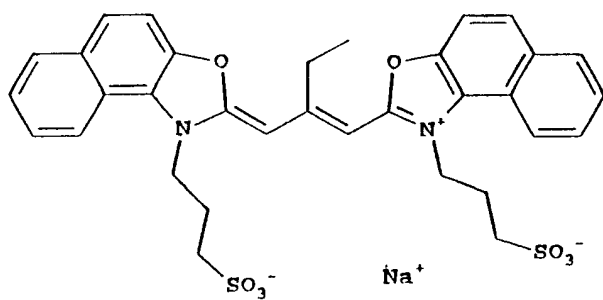
染料 3



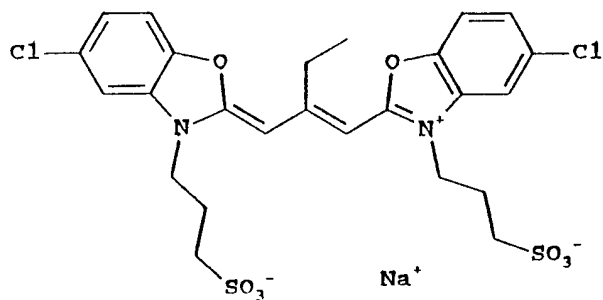
染料 4



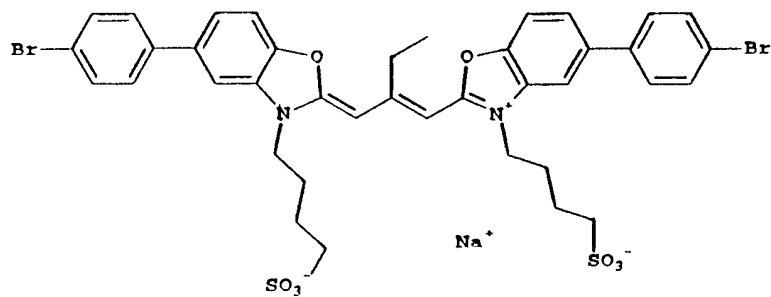
染料 5



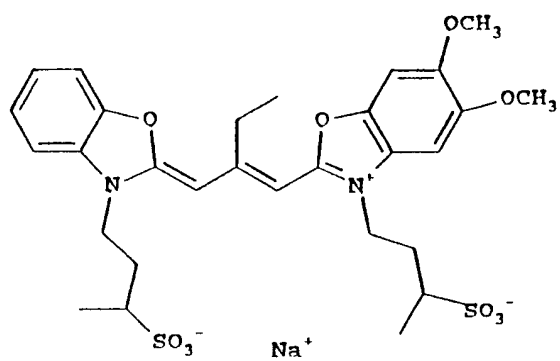
染料 6



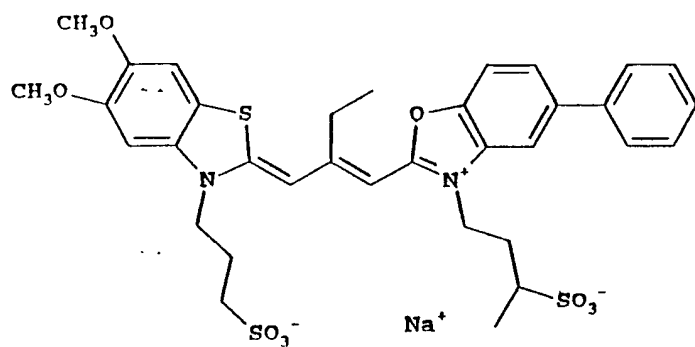
染料 7



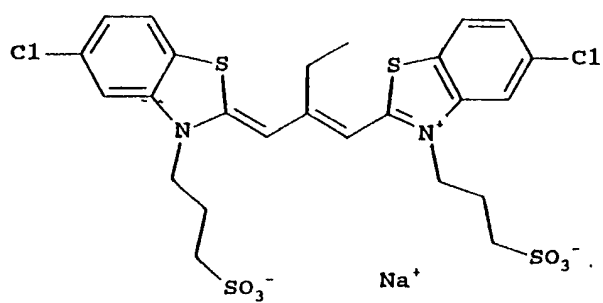
染料 8



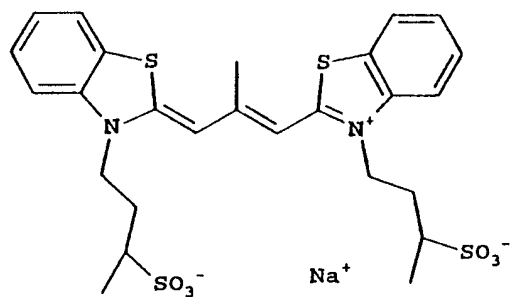
染料 9



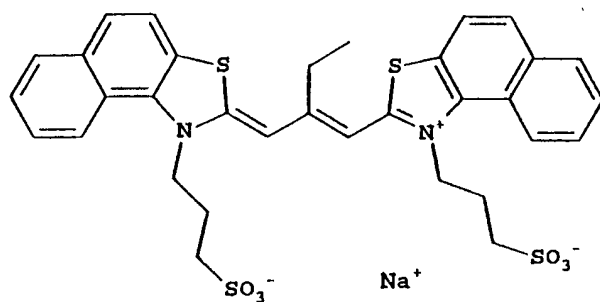
染料 10



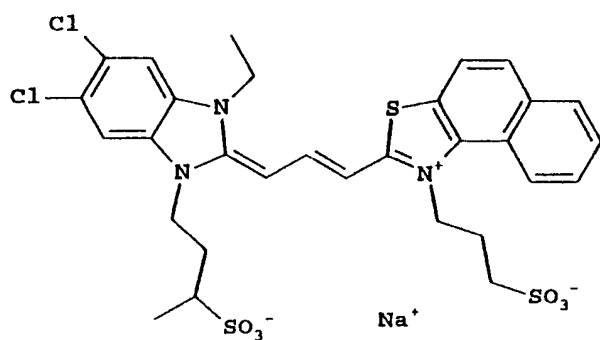
染料 11



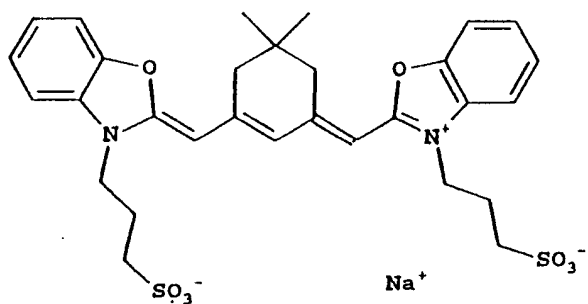
染料 12



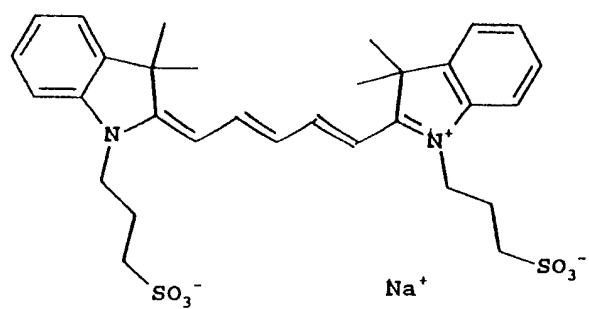
染料 13



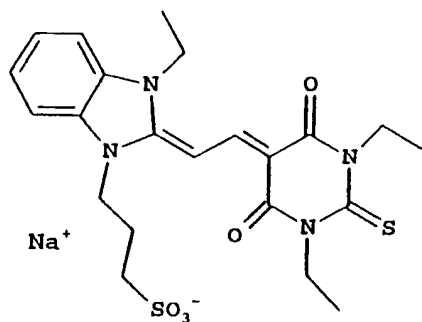
染料 14



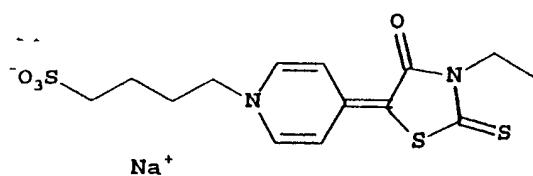
染料 15



染料 16

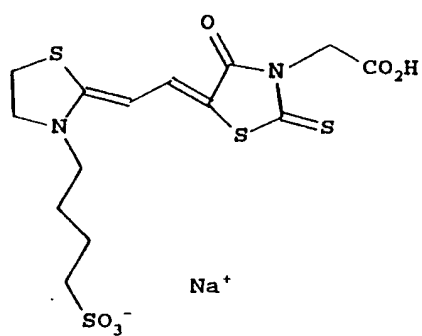


染料 17



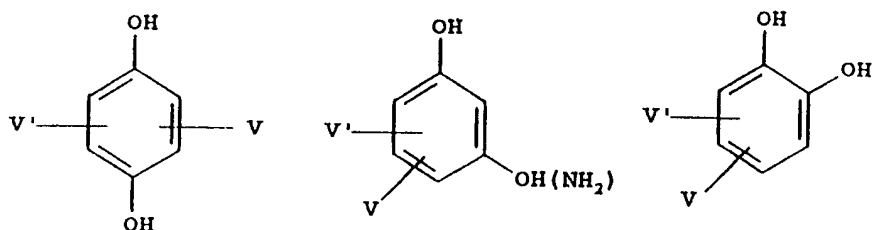
染料 18

and



染料 19

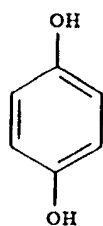
对于本发明, 优选多羟基苯和羟基氨基苯化合物 (以下简称“羟基苯化合物”), 因为它们能有效降低灰雾而不增加乳剂感光性。羟基苯化合物的实例:



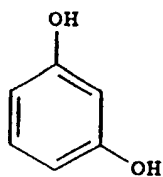
以上各式中, V 和 V' 各自独立表示 $-H$, $-OH$ 、卤原子、 $-OM$ (M 为碱金属离子)、烷基、苯基、氨基、羧基、砷基、磺化苯基、磺化烷基、磺化氨基、羧基苯基、羧烷基、羧基氨基、羟苯基、羟烷基、烷基醚基、烷基苯基、烷基硫醚基或苯硫醚基。

较优选的是, 它们各自独立表示 $-H$ 、 $-OH$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-COOH$ 、 $-CH_2CH_2COOH$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CHO$ 、 $-SO_3K$ 、 $-SO_3Na$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SCH_3$ 或苯基。

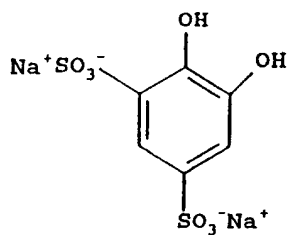
特别优选的羟基苯化合物如下:



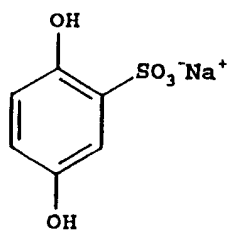
HB1



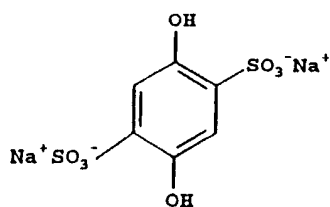
HB2



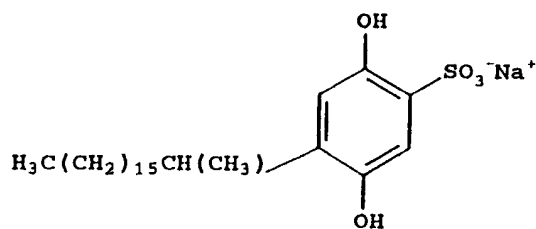
HB3



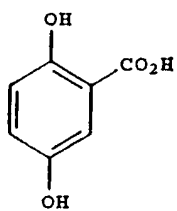
HB4



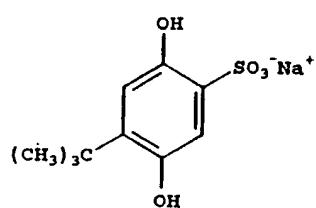
HB5



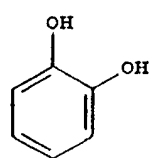
HB6



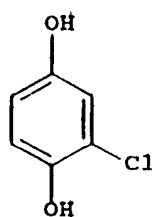
HB7



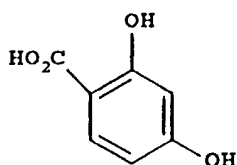
HB8



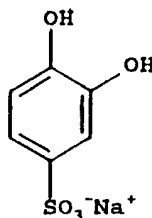
HB9



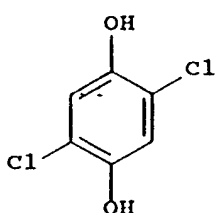
HB10



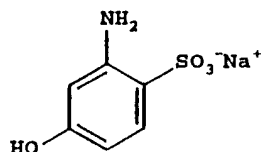
HB11



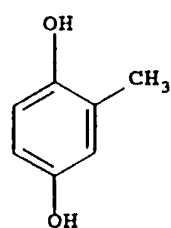
HB12



HB13



HB14



HB15

羟基苯化合物可加到乳化剂层内或加到构成本发明照相材料的任何其它层内。加入的量优选为每摩尔卤化银 1×10^{-3} 至 1×10^{-1} 摩尔，较优选为 1×10^{-3} 至 2×10^{-2} 摩尔。

激光闪光光解方法

(a) 游离基X·氧化势

用纳秒级脉冲激励器 (Questek 2620型, 308 nm, 约20 ns, 约100 mJ) 抽运染料激光器 (Lambda Physik FL 3002型) 进行闪光光解的测定, 激光染料为对-二噻烷中的DPS (从Exociton Co 购得) (

410 nm, 约20 ns, 约100 mJ), 分析光源是150 W脉冲氙弧光灯 (Osram XB0 150/W), 弧光灯电源是PRA 302型, 脉冲器是PRA M-306型。脉冲器以大约2-3 兆秒时间周期使光输出增加约100倍, 分析光通过池架中的小孔 (大约1.5 mm) 聚焦, 池架设计用于固定1 cm² 小池, 激光和分析光束从相反方向照射小池并以窄角交叉 (大约15°)。离开小池后, 分析光呈直线并对ISA H-20单光器的狭缝 (1 mm, 4 nm带通) 聚焦, 用滨松R 446型光电倍增管的5倍增电极测定光, 光电倍增管的输出终止于50 ohm, 并用Tektronix DSA-602数字示波器捕获。所有试验用个人计算机控制。

试验既可以在乙腈中也可以在80%乙腈和20%水的混合物中进行, 在410 nm, 用纳秒级激光脉冲产生用作电子的氟基蒽第一单重激发态。在溶液中, 通过从较高氧化势给体联苯 (B) 的电子转移, 猝灭此激发态并导致形成分离的“自由”游离基离子A^{•-} + B^{•+}, 然后, 在B^{•+}和低氧化势电子X-Y给体之间产生二级电子转移, 以高产率产生X-Y^{•+}。对于游离基X•氧化势的研究, 典型的氟基蒽浓度大约是2 × 10⁻⁵ M到10⁻⁴ M, 联苯浓度大约是0.1 M, X-Y给体浓度大约是10⁻³ M。通过底物浓度测定电子转移反应的速度, 所用浓度确保在100 ns激光脉冲中产生A^{•-}和X-Y^{•+}。借助它们的可见吸收光谱能够直接观察游离基离子。通过观察适当波长下的光密度变化监测光致产生游离基离子的动力学过程。

9, 10-二氟基蒽 (DCA) 的还原势 (E_{red}) 是-0.91 V, 在典型的实验中, 激发DCA并且初始光诱导的电子从联苯 (B) 转移到DCA, 形成在大约20 ns的激光脉冲, 最大特征吸收 (λ_{obs} = 705 nm) 下观察到的DCA^{•-}。发生从X-Y到B^{•+}的快速二级转移产生X-Y^{•+}, 它裂解成X•。然后, 由于通过X•的二极DCA的还原, 用大约1微秒的恒定时间, 在705 nm处, 观察吸收的增加。微秒增加时间的吸收信号等于在20 ns中形成的吸收信号的大小。如果在该试验中观察到两个DCA的还原, 则流程图表明X•的氧化势更负于-0.9 V。

如果X•的氧化势不足以负到还原DCA, 则通过用其它氟基蒽作为受体得到对其氧化势的估计值。用类似于除2, 9, 10-三氟基蒽 (TriCA, E_{red} = -0.67 V, λ_{obs} = 715 nm) 或四氟基蒽 (TCA, E_{red} =

0, 44 V, $\lambda_{obs} = 715 \text{ nm}$) 用作电子受体之外的上述方法进行试验。如果观察到两个 TriCA 的还原, 则 $\text{X}^\bullet$ 的氧化势更负于 -0.7 , 如果观察到两个 TCA 的还原, 则 $\text{X}^\bullet$ 的氧化势更负于 -0.5 V 。二级还原受体信号的大小往往小于一级还原受体信号的大小, 这种流程图表明从 $\text{X}^\bullet$ 到受体的电子转移仅仅是放热的, 即游离基的氧化势与受体的还原势基本一样。

为了用负值低于 -0.5 V 即低到甚至不足以还原四氟基蒽的值估计 $\text{X}^\bullet$ 的氧化势, 可使用稍微不同的途径。在低浓度的负还原势低于初级受体 A (例如 DCA) 的附加受体 Q 存在下, 将发生从 $\text{A}^{\bullet-}$ 到 Q 的二级电子转移。如果 Q 的还原势的负值也低于 $\text{X}^\bullet$ 的氧化势, 则 Q 也将通过游离基还原, 并且 $\text{Q}^{\bullet-}$ 吸收信号的量将是双倍的。在这种情况下, 既要控制一级也要控制二级电子转移反应的扩散, 并在同时发生。因此, 二级还原的时间不能是一级还原的时间。所以, 为了测定实际上两个电子还原是否发生, 对于已知的唯一信号 Q 发生的还原, $\text{Q}^{\bullet-}$ 信号大小必须与类似体系比较, 例如, 应当给出还原 $\text{X}^\bullet$ 的活性 $\text{X-Y}^{\bullet+}$ 能够与非活性 $\text{X-Y}^{\bullet+}$ 比较。已被使用的有用的二级电子受体 (Q) 是氯代苯醌 ($E_{red} = -0.34 \text{ V}$, $\lambda_{obs} = 450 \text{ nm}$)、2, 5-二氯苯醌 ($E_{red} = -0.18 \text{ V}$, $\lambda_{obs} = 455 \text{ nm}$) 和 2, 3, 4, 5-四氯代苯醌 ($E_{red} = 0.00 \text{ V}$, $\lambda_{obs} = 460 \text{ nm}$)。

(b) 裂解速率常数的测定

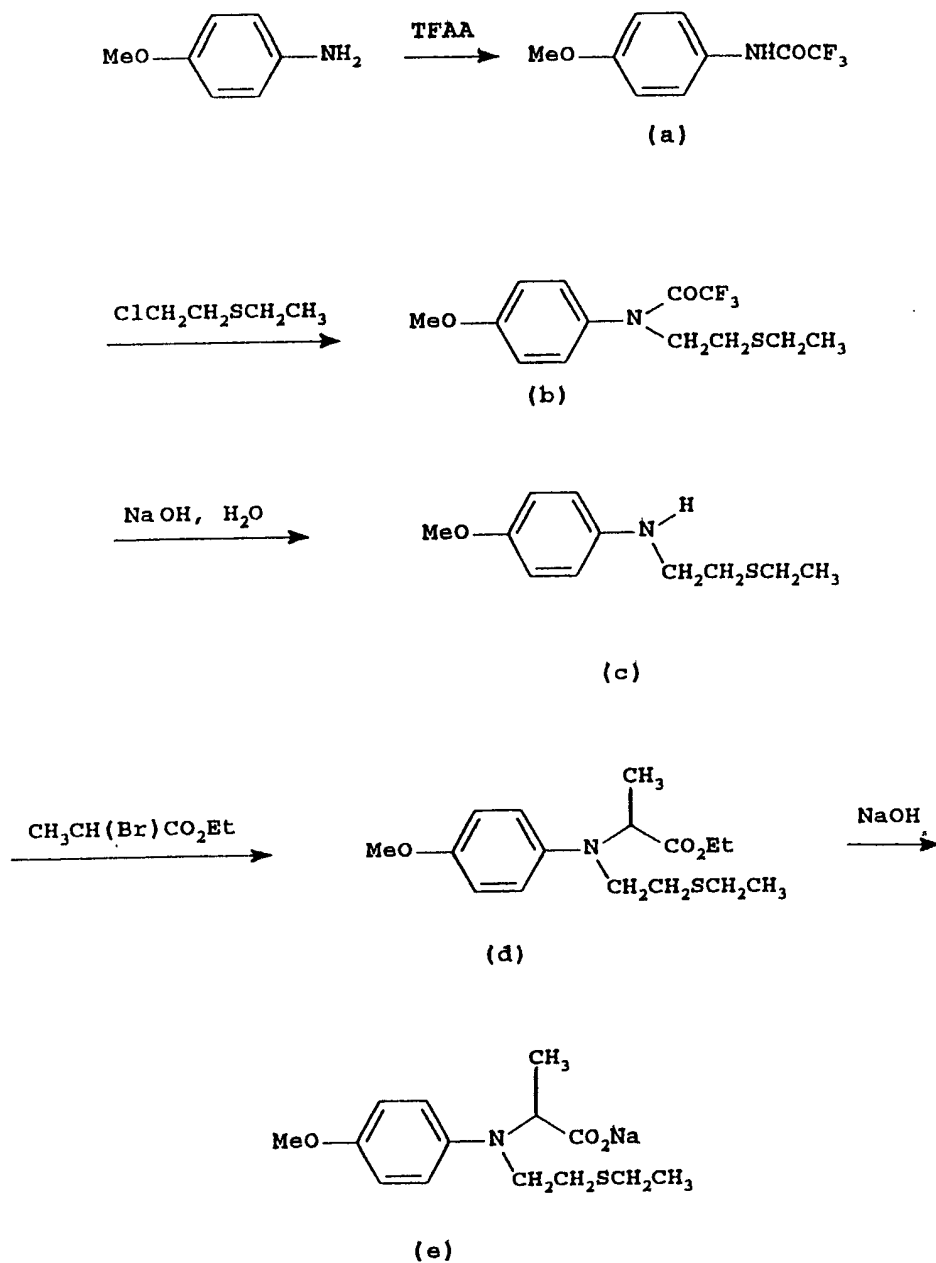
激光闪光光解技术还被用于测定氧化给体 X-Y 实例的裂解速率常数, 给体 X-Y 的游离基阳离子在可见光谱区吸收, 有关化合物的光谱见 “Electron Absorption Spectra of Radical Ions” by T. Shida, Elsevier, New York, 1988 中所述, 这些吸收光谱用于测定 X-Y 游离阳离子的动力学裂解反应。如上所述, 在联苯和 X-Y 给体存在下, 9, 10-二氟基蒽 (DCA) 的激发导致形成 $\text{DCA}^{\bullet-}$ 和 $\text{X-Y}^{\bullet+}$, 通过使用大约 10^{-2} M 的 X-Y 浓度, 在大约 20 ns 的激光脉冲中能够形成 $\text{X-Y}^{\bullet+}$ 。利用 $\text{X-Y}^{\bullet+}$ 吸收谱带中的固定监测波长, 观察由于裂解反应而引起的吸收值随时间函数的衰变过程, 对于不同的给体, 使用的监测波长稍有不同, 但大部分在 470-530 nm 范围。通常, $\text{DCA}^{\bullet-}$ 也在监测波长处吸收, 然而, 一般游离阴离子的信号较游离阳离子的信号弱, 并且, 对于试验时标, $\text{A}^{\bullet-}$ 不衰变, 所以无法观察动力学。随着 $\text{X-Y}^{\bullet+}$ 的衰变, 形成游离基 $\text{X}^\bullet$; 在大多数情况下, 该游离基与氟基蒽反应形成二级 $\text{A}^{\bullet-}$ 。由于 $\text{A}^{\bullet-}$ 不干扰裂解的时间衰变测定, 为了保证吸收的“增加” (grow-in), 氟基蒽的浓度保持在大约 $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ 以下, 在该浓度下, 以比 $\text{X-Y}^{\bullet+}$ 衰变低的时标发生二级还原反应, 此外当 $\text{X-Y}^{\bullet+}$ 衰变速率低于 10^6 s^{-1} 时, 用氧清洗溶液。在此条件下, 于 100 ns 内, $\text{DCA}^{\bullet-}$ 与氧反应形成 $\text{O}_2^{\bullet-}$, 其吸收不干扰它在衰变时标 $\text{X-Y}^{\bullet+}$ 的吸收。

为了能够容易地溶解所有的盐, 可在含有附加的20 %水的乙腈中进行测定裂解速率常数的试验。大多数试验在室温下进行。在室温下的某些情况中, 裂解速率或是太快或是太慢不能容易地进行测定。当测定在上述溶剂中进行时, 即可测定作为温度函数的裂解速率常数, 然后通过外推法确定室温下的速率常数。

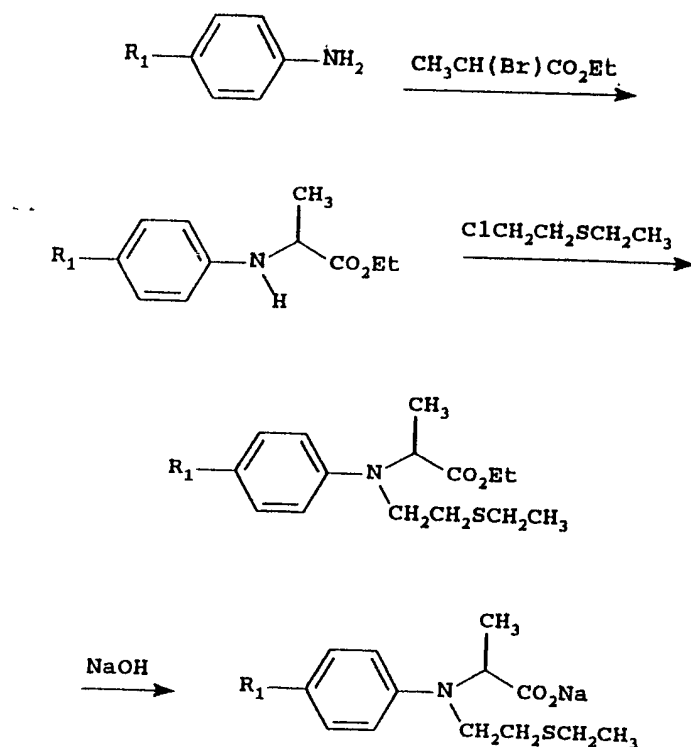
化合物A -L -X Y合成的典型实施例如下, 其它化合物也可以选择合适的已知起始原料通过类似的方法合成。

通过反应流程图I 和I I 合成下列化合物:

流程 I



流程 II

制备对-甲氧基苯胺三氟乙酰胺中间体 (a) (流程I)

将对-甲氧基苯胺 (61.5 g, 0.5 mol) 和三乙胺 (50.5 g, 0.5 mol) 溶解在100 ml 四氢呋喃 (THF) 中, 在氮气中将其冷却至0 °C。然后, 滴加三氟乙酸酐 (TFAA, 105 g, 0.5 mol), 滴加完毕后, 使溶液升至室温。再加入5 ml TFAA 促使反应进行完全。然后, 减压浓缩溶液至原来体积的一半, 并在500 ml 乙酸乙酯和250 ml 冷盐水之间分配。分离有机相, 用100 ml 冷盐水洗涤两次, 经无水硫酸钠干燥, 并减压浓缩, 得到黄棕色固体。粗品用正庚烷重结晶, 得到所需的白色针状三氟乙酰胺 (80 g, 79%)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 8.2(br s, 1H); 7.45(d, 2H); 6.85(d, 2H); 3.8(s, 3H)。

制备N - (4 - 甲氧基苯基) - N - (2 - 乙硫基 - 乙基) - 三氟乙酰, 中间体 (b) (流程I)

将对 - 甲氧基苯胺三氟乙酰胺 (2.0 g, 0.01 mol), 2 - 氯乙硫基乙烷 (1.2 g, 0.01 mol) 和碳酸钾 (1.4 g, 0.01 mol) 加到20 ml 乙腈中。在70 °C下, 将反应物加热12小时, 然后, 冷却并使其在乙酸乙酯和盐水之间分配。分离有机相, 经无水硫酸钠干燥, 并减压浓缩, 将得到的油装入硅胶柱并用正庚烷: THF (7:1) 洗脱, 分离得到所需的无色油状硫醚 (1.9 g, 63%)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 7.1(d, 2H); 6.9(d, 2H); 3.85(t, 2H); 3.8(t, 2H); 2.7(m, 2H); 2.55(Q, 2H); 1.2(t, 3H)。

质谱m/e = 307

制备N - (2 - 乙硫基 - 乙基) - 4 - 甲氧基苯胺, 中间体 (c) (流程I)

将三氟乙酰氨基 - 甲氧基苯胺硫醚中间体 (b) (1.9 g, 6.2 mmol) 溶解在20 ml 甲醇中, 然后, 加入水 (5 ml), 再加上1 ml 50% NaOH水溶液。室温下将反应混合物搅拌18小时, 然后使其在乙酸乙酯和盐水之间分配。分离有机相, 经无水硫酸钠干燥, 并减压浓缩, 得到所需的黄色油状甲氧基苯胺硫醚 (1.3 g 100%)。该原料不用纯化便可以使用。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 6.8(d, 2H); 6.6(d, 2H); 3.7(s, 3H); 3.25(t, 2H); 2.75(t, 2H); 2.55(t, 2H); 1.2(t, 3H)。

制备N - (4 - 甲氧基苯基) - N - (2 - 乙硫基 - 乙基) - 丙氨酸乙酯, 中间体 (d) (流程I)

将N - (2 - 乙硫基 - 乙基) - 对 - 甲氧基苯胺 (2.1 g, 0.01 mol)

1), 2-溴丙酸乙酯 (2.7 g, 0.015 mol) 和碳酸钾 (5.0 g, 0.036 mol) 加到50 ml 乙腈中, 并在氮气中将其加热回流24小时。使反应混合物冷却, 然后, 使其在200 ml 乙酸乙酯和100 ml 盐水之间分配。分离有机相, 经无水硫酸钠干燥, 并减压浓缩。将得到的油装入硅胶柱并用正庚烷: THF (7:1) 洗脱, 分离到所需的无色油状丙氨酸 (2.2 g, 71%)。

^1H NMR (CDCl_3): δ 6.8 (s, 4 H); 4.25 (q, 1 H); 4.15 (q, 2 H); 3.75 (s, 2 H); 3.4 (t, 2 H); 2.6 (m, 4 H); 1.45 (d, 3 H); 1.25 (2 t, 6 H); 质谱 $m/c = 311$ 。

制备S-1, N-(4-甲氧基苯基)-N-(2-乙硫基)-丙氨酸, 钠盐 (e) (流程I)

将N-(4-甲氧基苯基)-N-(2-乙硫基-乙基)-丙氨酸乙酯 (0.45 g, 1.45 mol) 溶解在甲醇中, 加水直到混合物混浊。将氢氧化钠 (0.06 g, 1.45 mol) 溶解在微量水中, 并将其加入甲醇水溶液中, 室温下将溶液搅拌18小时, 并减压除去溶剂。用THF研制得到的固体并过滤, 浓缩滤液, 得到白色固体羧酸盐 (0.91 g, 91%)。

1 NMR (D_2O): δ 6.9 (s, 4 H); 3.95 (q, 1 H); 3.7 (s, 3 H); 3.4 (m, 2 H); 2.5 (m, 4 H); 1.3 (d, 3 H); 1.1 (t, 3 H)。

质谱: 阴离子 $m/e = 282$ (M^-); 阳离子 $m/e = 306$ ($\text{M}^+ - \text{M}^+ \text{Na}^+$); 328 ($\text{M}^- - 2\text{Na}^+$)。

制备N-(4-甲氧基苯基)-N-(2-乙硫基-乙基)-甘氨酸乙酯 (按流程I的方法)

将N-(2-乙硫基-乙基)-对-甲氧基苯胺 (2.1 g, 0.01 mol), 2-溴乙酸乙酯 (2.5 g, 0.015 mol) 和碳酸钾加到50 ml 乙

睛中，并在氮气氛围中将混合物加热回流18小时。使反应混合物冷却，然后，使其在100 ml 乙酸乙酯和50 ml 盐水之间分配。分离有机相，经无水硫酸钠干燥，并减压浓缩。将得到的油装入硅胶柱并用正庚烷: THF (4:1) 洗脱，分离到所需的淡黄色油 (1.67 g) (57%)。

^1H NMR (CDCl_3): δ 6.8 (d, 2H); 6.6 (d, 2H); 4.2 (q, 2H); 4.0 (s, 2H); 3.7 (s, 3H); 3.55 (t, 2H); 2.8 (t, 2H); 2.6 (dd, 2H); 1.25 (t, 3H)。
质谱 $m/e=297$ 。

制备S-5, N-(4-甲氧基苯基)-N-(2-乙硫基-乙基)-甘氨酸, 钠盐 (按流程I 的方法)

将N-(4-甲氧基苯基)-N-(2-乙硫基-乙基)-甘氨酸乙酯 (1.67 g, 5.6 mmol) 溶解在甲醇: THF (10:1) 中，并加入5 ml 水。将氢氧化钠 (0.22 g, 5.6 mmol) 溶解在微量水中，并将其加到甲醇-THF 水溶液中，室温下将溶液搅拌24小时，然后减压除去溶剂。用水研制得到的固体，过滤，并减压浓缩滤液，得到的固体用THF 研制，过滤，并减压除去滤液中的溶剂，得到所需的白色固体羧酸钠 (1.5 g, 90%)。

^1H NMR (D_2O): δ 6.9 (d, 2H); 6.65 (d, 2H); 3.8 (s, 2H); 3.7 (s, 3H); 3.5 (t, 2H); 2.7 (t, 2H); 2.55 (dd, 2H); 1.2 (t, 3H)。
质谱: 阳离子 $m/e = 292$ ($\text{M}^+ - \text{H}^+ + \text{Na}^+$); 314 ($\text{M}^+ - 2\text{Na}^+$); 阴离子 $m/e = 268$ (M^-)。

制备对甲苯胺三氟乙酰胺 (按流程I 的方法)

将对甲苯胺溶解在THF 中，在氮气氛围中将其冷却至0℃。然后，滴加三氟乙酸酐 (1 当量)，使溶液升至室温并将其搅拌18小时。然后，使反应混合物在乙酸乙酯和盐水之间分配，分离有机层，经无水硫酸钠干燥，并减压除

去溶剂, 得到的黄色固体用正庚烷重结晶。

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.0 (br s, 1 H); 7.4 (d, 2 H); 7.2 (d, 2 H); 2.3 (d, 3 H)。

制备N - (2 - 乙硫基 - 乙基) - 对 - 甲苯胺三氟乙酰胺

将对甲苯胺三氟乙酰胺 (5.3 g, 0.028 mol), 2 - 氯乙硫基乙烷 (3.5 g, 0.028 mol) 和碳酸钾 (5.8 g, 0.042 mol) 加到30 ml 乙腈中。在氮气气氛中将混合物加热回流18小时。使反应混合物冷却, 使其在100 ml 乙酸乙酯和50 ml 盐水之间分配。分离有机层, 经无水硫酸钠干燥, 并减压浓缩。将得到的油装入硅胶柱并用正庚烷: THF (5:1) 洗脱, 分离到所需的无色油状硫醚 (0.9 g, 11%)。

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.25 (d, 2 H); 7.15 (d, 2 H); 3.9 (t, 2 H); 2.7 (t, 2 H); 2.55 (dd, 2 H); 2.35 (s, 3 H); 1.25 (t, 3 H)。

制备N - (2 - 乙硫基 - 乙基) - 对 - 甲苯胺

将N - (2 - 乙硫基) - 乙基) - 对 - 甲苯胺三氟乙酰胺 (0.9 g, 3.1 mmol) 溶解在20 ml 甲醇中, 将NaOH (0.12 g, 3.1 mmol) 溶解在2 ml 水中, 并加到甲醇溶液中。室温下将混合物搅拌4小时, 减压除去溶剂, 得到所需的黄色油状甲苯胺 - 硫醚, 该硫醚不用纯化便可以使用。

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.0 (d, 2 H); 6.6 (d, 2 H); 3.95 (br s, 1 H); 3.35 (t, 2 H); 2.8 (t, 2 H); 2.55 (dd, 2 H); 2.25 (s, 3 H); 1.25 (t, 3 H)。

制备N - (4 - 甲苯基) - N - (2 - 乙硫基 - 乙基) - 丙氨酸乙酯

将粗品N - (2 - 乙硫基 - 乙基) - 对 - 甲苯胺 (0.6 g, 3.1 mmol), 2 - 溴丙酸乙酯 (0.56 g, 3.1 mmol) 和碳酸钾 (0.42 g,

3.1 mmol) 加到20 ml 乙腈中, 并在氮气氛围中将其加热回流36 小时。然后, 使反应混合物冷却, 使其在乙酸乙酯和盐水之间分配。分离有机层, 经无水硫酸钠干燥, 并减压浓缩。将得到的油装入硅胶柱并用二氯甲烷作为洗脱剂, 分离到所需的无色油状酯 (0.3 g, 33%)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.05 (d, 2 H); 6.85 (d, 2 H); 4.35 (q, 1 H); 4.1 (q, 2 H); 3.45 (t, 2 H); 2.7 (m, 2 H); 2.6 (dd, 2 H); 2.2 (s, 3 H); 1.5 (d, 3 H); 1.25 (2 t, 6 H)。

质谱 $m/e = 295$

制备S-3, N-(4-甲苯基)-N-(2-乙硫基-乙基)-丙氨酸钠盐

将N-(4-甲苯基)-N-(2-乙硫基-乙基)-丙氨酸乙酯 (1.3 g, 4.7 mmol) 溶解在20 ml 甲醇中, 然后加入水 (2 ml), 继之加入溶解在少量水中的氢氧化钠 (0.19 g, 4.7 mmol), 室温下将该溶液搅拌18 小时, 然后减压除去溶剂。将得到的固体溶解在少量水中并过滤, 减压除去滤液中的溶剂, 得到所需的白色固体羧酸盐 (1.1 g, 87%)。

$^1\text{H NMR}$ (D_2O): δ 7.1 (d, 2 H); 6.7 (d, 2 H); 4.05 (q, 1 H); 3.4 (m, 2 H); 3.6 (m, 4 H); 2.2 (s, 3 H); 1.4 (d, 3 H); 1.1 (t, 3 H)。

质谱: 阴离子 $m/e = 266$ (M^-); 阳离子 $m/e = 290$ ($\text{M}^- \text{H}^+$ Na^+); 312 ($\text{M}^- 2 \text{Na}^+$)。

制备N-(4-甲苯基)-N-(2-乙硫基-乙基)-甘氨酸乙酯

将N-(2-乙硫基-乙基)-对-甲苯胺 (1.9 g, 0.01 mol), 2-溴乙酸乙酯 (1.7 g, 0.01 mol) 和碳酸钾 (1.4 g, 0.01 mol) 加到50 ml 乙腈中, 并在氮气氛围中将混合物加热回流18 小时。然后, 使反应混合物冷却, 并使其在500 ml 乙酸乙酯和200 ml 盐水之间分配。分离有机层, 用200 ml 盐水洗涤, 经无水硫酸钠干燥, 并减压浓缩。将得

到的油装入硅胶并用正庚烷: THF 3 : 1 洗脱, 分离到所需的黄色油状酯 (1.5 g, 55%)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.00 (d, 2 H); 6.55 (d, 2 H); 4.2 (q, 2 H); 4.05 (s, 2 H); 3.6 (t, 2 H); 2.8 (t, 2 H); 2.6 (dd, 2 H); 2.25 (s, 3 H); 1.2 (2 t, 6 H)。

制备S-6, N-(4-甲基)-N-(2-乙硫基-乙基)-甘氨酸钠盐

将N-(4-甲基)-N-(2-乙硫基-乙基)-甘氨酸乙酯 (1.5 g, 5.3 mmol) 溶解在20 ml 甲醇中, 并加入水直到混合物混浊。将氢氧化钠 (0.21 g, 5.3 mmol) 溶解在微量水中, 并将其加到甲醇水溶液中, 室温下将溶液搅拌24小时, 然后减压除去溶剂。用水研制得到的固体, 过滤, 并减压除去滤液中的溶剂, 得到所需的白色固体羧酸盐 (1.0 g, 68%)。

$^1\text{H NMR}$ (D_2O): δ 7.15 (d, 2 H); 3.8 (s, 2 H); 3.55 (t, 2 H); 2.7 (t, 2 H); 2.55 (dd, 2 H); 2.15 (s, 3 H); 1.2 (t, 3 H)。

质谱: 阴离子 $m/e = 252$ (M^-); 阳离子 $m/e = 276$ ($\text{M} + \text{H}^+$ Na^+); $m/e = 298$ ($\text{M} + 2\text{Na}^+$)

制备N-(苯基)-N-(2-乙硫基-乙基)-丙氨酸乙酯 (流程I I)

将N-(苯基)-丙氨酸乙酯 (3.8 g, 20 mmol), 2-氯乙硫基乙烷 (2.4 g, 20 mmol) 和碳酸钾 (0.42 g, 3.1 mmol) 加到50 ml 乙腈中, 并超声处理1小时, 在氮气氛围中将其加热回流18小时。使反应混合物冷却, 然后使其在200 ml 乙酸乙酯和200 ml 盐水之间分配。分离有机层, 用200 ml 盐水洗涤, 经无水硫酸钠干燥, 并减压浓缩。将得到的油装入硅胶柱并用正庚烷: THF 5 : 1 洗脱, 分离到所需的淡黄色油状酯 (2.0 g, 36%)。

^1H NMR (CDCl_3) : δ 7.2 (t, 2 H) ; 6.75 (d, 3 H) ; 4.2 (q, 1 H) ; 4.15 (q, 2 H) ; 3.55 (t, 2 H) ; 2.8 (m, 2 H) ; 2.65 (dd, 2 H) ; 1.5 (d, 2 H) ; 1.25 (2 t, 6 H) 。

制备N - (苯基) - N - (2 - 乙硫基 - 乙基) - 丙氨酸钠盐, S - 9

将N - (苯基) - N - (2 - 乙硫基 - 乙基) - 丙氨酸乙酯 (2.0 g, 7.1 mmol) 溶解在50 ml 甲醇中, 滴加水直到混合物混浊, 将氢氧化钠 (0.19 g, 4.7 mmol) 溶解在微量水中, 并加到甲醇水溶液中。室温下将反应混合物搅拌18小时, 然后减压除去溶剂。得到的白色固体 (1.9 g, 100%) 不经进一步纯化便可使用。

制备N - (4 - 羧乙基苯基) - N - (2 - 乙硫基 - 乙基) - 丙氨酸乙酯 (流程I I)

在封管中, 于150 °C, 将N - (4 - 羧乙基苯基) - 丙氨酸乙酯 (1.3 g, 5.0 mmol), 2 - 氯乙硫基乙烷 (0.6 g, 5.0 mmol) 和2, 6 - 二甲基吡啶 (0.7 g, 6.5 mmol) 加热36小时, 使管中内容物在200 ml 乙酸乙酯和150 ml 盐水之间分配。分离有机层, 经无水硫酸钠干燥, 并减压浓缩。将得到的油装入硅胶柱并用正庚烷: THF 4 : 1洗脱, 分离到所需的淡黄色油状硫醚 (0.68 g, 39%) 。

^1H NMR (CDCl_3) : δ 7.9 (d, 2 H) ; 6.65 (d, 2 H) ; 4.25 (q, 1 H) ; 4.3 (q, 2 H) ; 4.15 (q, 2 H) ; 3.6 (t, 2 H) ; 2.75 (m, 2 H) ; 2.6 (dd, 2 H) ; 1.55 (d, 3 H) ; 1.4 - 1.2 (3 t, 9 H) 。

制备S - 15, N - (4 - 羧乙基苯基) - N - (2 - 乙硫基 - 乙基) - 丙氨酸钠盐

将N - (4 - 羧乙基苯基) - N - (2 - 乙硫基 - 乙基) - 丙氨酸乙酯 (0.68 g, 0.019 mol) 溶解在50 ml 甲醇中, 并加入50 ml 水。将氢氧化钠 (0.16 g, 0.038 mol) 溶解在微量水中, 并加到甲醇水溶液中。室温下将混合物搅拌24 小时, 然后减压除去溶剂。得到的白色固体 (0.65 g, 100%), 不经纯化便可使用。

^1H NMR (D_2O): δ 7.7 (d, 2 H); 6.65 (d, 2 H); 4.2 (q, 1 H); 3.5 (t, 2 H); 2.7 (m, 2 H); 2.6 (dd, 2 H); 1.4 (d, 3 H); 1.2 (t, 3 H)。

MS: 离子m/e 318 ($\text{M}^2 - \text{Na}^+$)

制备N - (4 - 氯苯基) - N - (2 - 乙硫基 - 乙基) - 丙氨酸乙酯 (流程II)

在封管中, 于110 °C中, 将N - (4 - 氯苯基) - 丙氨酸乙酯 (2.3 g, 0.01 mol), 2 - 氯乙硫基乙烷 (1.2 g, 0.01 mol) 和2, 6 - 二甲基吡啶 (1.5 g, 0.014 mol) 加热48 小时, 然后使管中内容物在200 ml 乙酸乙酯和150 ml 盐水之间分配。分离有机层, 经无水硫酸钠干燥, 并减压浓缩。将得到的油装入硅胶柱并用正庚烷: THF (7: 1) 洗脱, 分离到所需的淡黄色油状硫醚 (0.9 g, 28%)。

制备S - 12, N - (4 - 氯苯基) - N - (2 - 乙硫基 - 乙基) - 丙氨酸钠盐

将N - (4 - 氯苯基) - N - (2 - 乙硫基 - 乙基) - 丙氨酸乙酯 (0.9 g, 2.8 mmol) 溶解在100 ml 甲醇中, 并加入10 ml 水。将氢氧化钠 (0.11 g, 2.8 mmol) 溶解在微量水中, 并加到甲醇水溶液中。室温下将混合物搅拌18 小时, 然后减压除去溶剂。得到的白色固体 (0.8 g, 100%), 不经纯化便可使用。

^1H NMR (D_2O): δ 7.15 (d, 2 H); 6.65 (d, 2 H); 4.1 (q, 1 H); 3.4 (t, 2 H); 2.65 (m, 2 H); 2.55 (dd, 2 H); 1.35 (d, 3 H); 1.15 (t, 3 H)。

质谱: 阴离子 $m/e = 286$ (M^-); 阳离子 $m/e = 310$ ($M-H^+$ Na^+) 和 332 ($M-2Na^+$)。

制备N - (4 - 甲硫基苯基) - N - (正 - 丁基) - 丙氨酸乙酯

将N - (4 - 甲硫基苯基) - 丙氨酸乙酯 (10.0 g, 42.0 mmol), 碘代正丁烷 (7.9 g, 42 mmol) 和碳酸钾加到150 ml 乙腈中, 并在氮气氛围中将混合物加热回流48小时。使反应混合物冷却, 然后, 使其在300 ml 乙酸乙酯和200 ml 盐水之间分配。分离有机层, 用100 ml 盐水洗涤, 经无水硫酸钠干燥, 并减压浓缩。将得到的油装入硅胶柱并用正庚烷: THF (5:1) 洗脱, 分离到所需的黄色油状酯 (3.0 g, 24%)。

1H NMR ($CDCl_3$): δ 7.25 (d, 2 H); 6.7 (d, 2 H); 4.45 (q, 1 H); 4.1 (q, 2 H); 2.85 (s, 3 H); 2.75 (t, 2 H); 1.55 - 1.3 (m, 4 H); 1.45 (d, 3 H); 1.2 (t, 3 H); 0.9 (t, 3 H)。

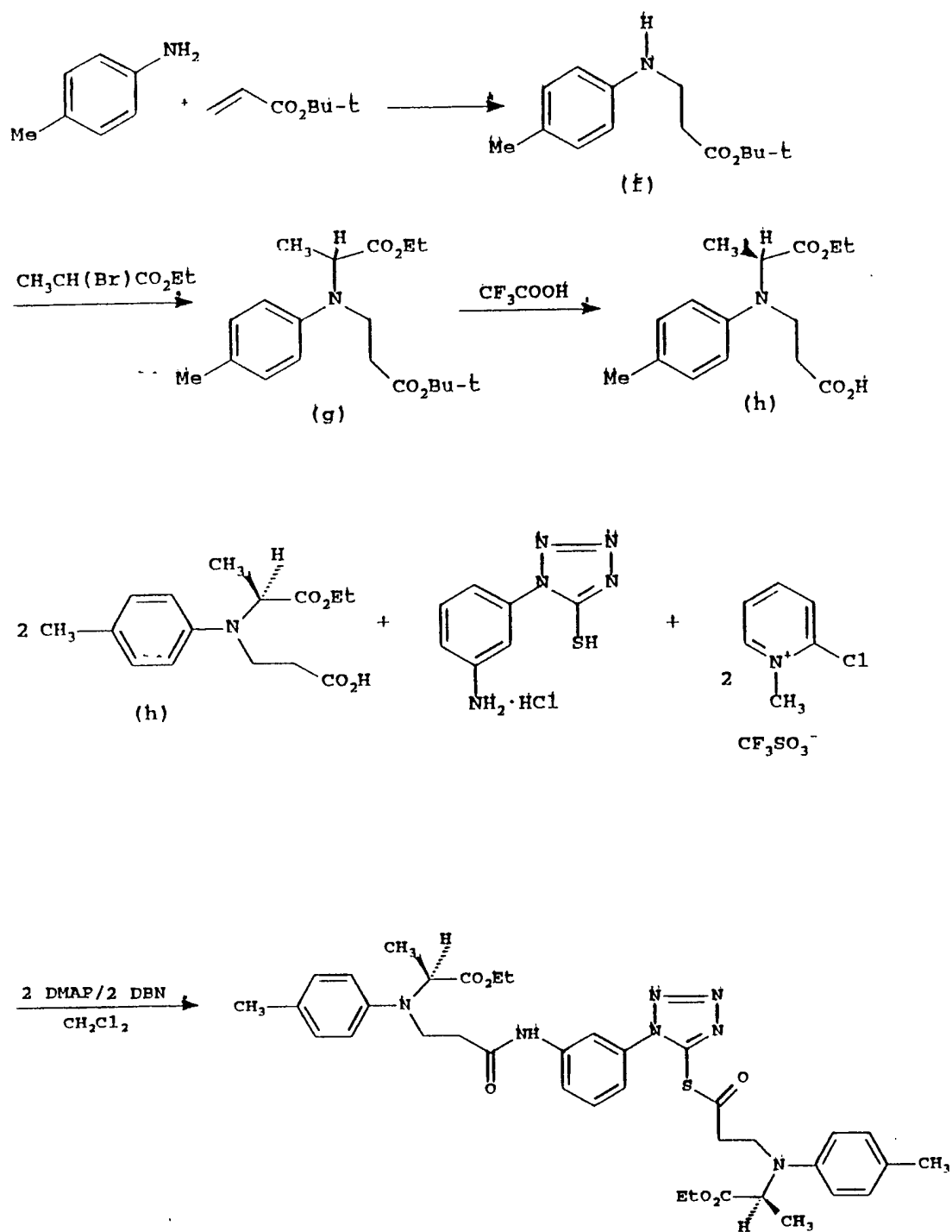
制备S - 10, N - (4 - 甲硫基苯基) - N - (正 - 丁基) - 丙氨酸钠盐

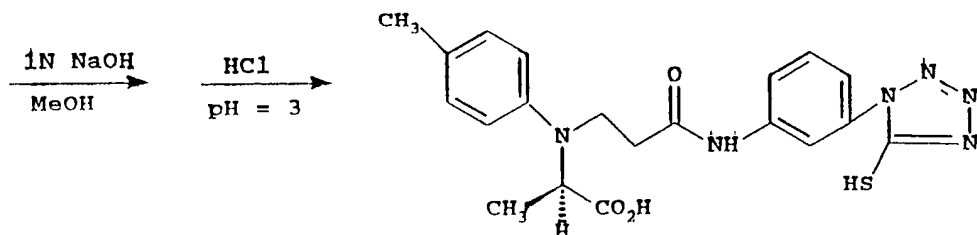
将N - (4 - 甲硫基苯基) - N - (正 - 丁基) - 丙氨酸乙酯 (3.0 g, 10.1 mmol) 溶解在50 ml 甲醇中, 并加入5 ml 水。将氢氧化钠 (0.41 g, 10.1 mmol) 溶解在微量水中, 并加到甲醇水溶液中。室温下将混合物搅拌18小时, 然后减压除去溶剂。得到的白色固体不经纯化便可使用。

1H NMR (D_2O): δ 7.2 (d, 2 H); 6.7 (d, 2 H); 4.2 (q, 1 H); 2.7 (s, 3 H); 2.65 (t, 2 H); 1.4 - 1.2 (m, 4 H); 1.25 (d, 3 H); 0.7 (t, 3 H)。

用流程Ⅲ的反应顺序合成化合物P MT - 1 和P MT - 2。

流程 III





制备中间体 (h)

将1 当量丙烯酸叔丁酯加到2.1 g 对甲苯胺的2.5 ml 甲苯溶液中, 使混合物回流反应4.0 小时, 并通过真空蒸馏分离单烷基化产物, 得到3.3 g (70 %) 的 (f), b.p. 120 - 150 °C/1 - 2.5 mm。将2 当量的 K_2CO_3 和2 当量的2 - 溴丙酸乙酯加到1.16 g (f) 的600 ml 丁腈溶液中, 将混合物加热, 使其回流1.6 小时, 通过蒸馏由此分离得到1.16 g (60 %) 化合物 (g), b.p. 145 - 170 °C/0.5 - 0.7 mm。将6 ml 三氟乙酸 (TFA) 加到5.36 g 叔丁酯化合物 (g) 中, 并使该棕色溶液在室温下静置过夜, 在旋转蒸发器中除去过量的TFA, 并在高真空下对残余物抽气, 进一步除去TFA, 以残余物的形式得到5 g 化合物 (h)。¹HNMR 和场吸收质谱 (FDMS) 测定, 与提出的结构是一致的。分析结果: FDMS; m/e 279 (M^+), $C_{15}H_{21}NO_4$; ¹H-NMR ($CDCl_3$); δ 1.22 (t, 3 H), 1.49 (d, 3 H), 2.36 (s, 3 H), 2.55 (m, 2 H), 3.86 (t, 2 H), 4.19 (q, 2 H), 4.40 (q, 1 H); 7.28 (m, 4 H), 9.29 (s, 1 H)。

用合适的对位取代的苯胺作为起始原料能够合成中间体 (h) 的类似化合物。

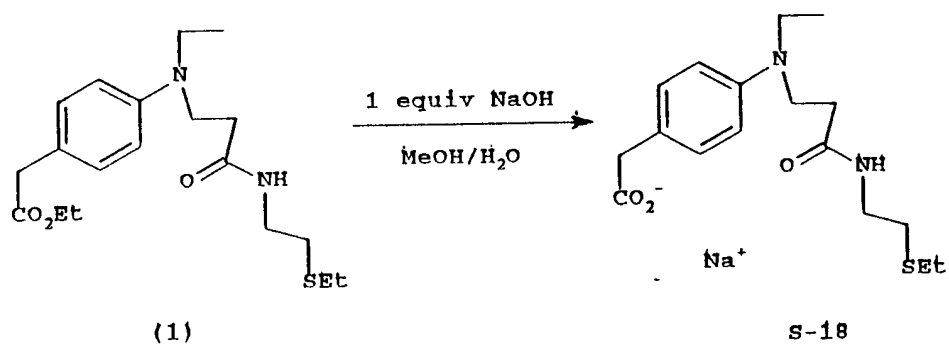
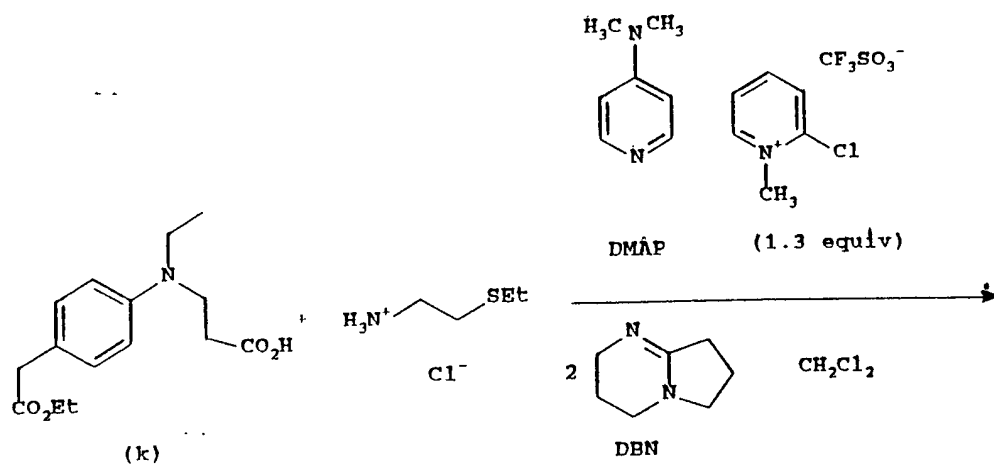
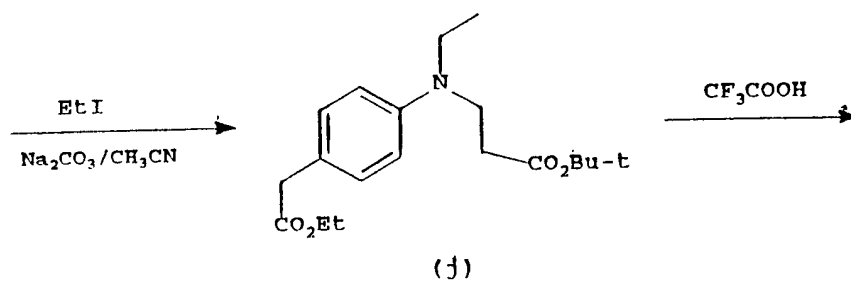
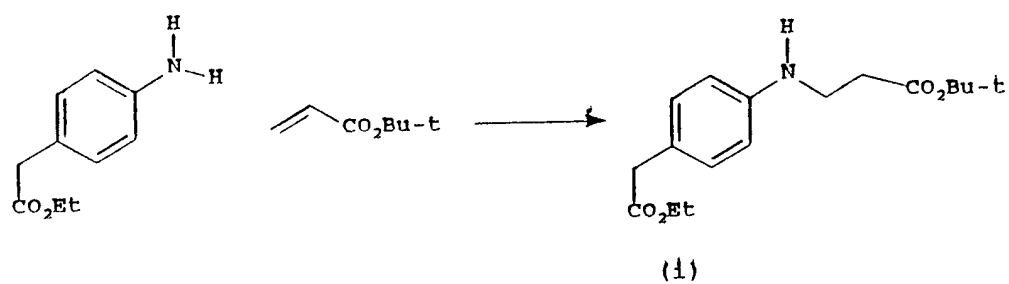
制备PMT-1

将404 mg (1.75 mmol) m-氨基苯基-1H-四唑-5-硫醇盐酸化物, 980 mg (2 当量) 中间体 (h), 536 mg (2.5 当量) 二甲氨基吡啶 (DMAP) 和546 mg (2.5 当量) DBN的混合物溶解在2.5 ml 二氯甲烷中, 将1 g (2.5 当量) 2-氯-N-甲基吡啶 膦三氯

磺酸盐加到该溶液中，在室温下将反应混合物搅拌过夜。旋转蒸发溶剂，残余物用5 ml 甲醇和12 ml 1 N 氢氧化钠皂化，搅拌4 小时以后，用二氯甲烷洗涤淡棕色碱液以除去任何中性杂质，并滴加浓盐酸酸化直到水溶液降至pH 3 左右。用倾析法和用水洗涤，从澄清的悬浮液中分离沉淀的胶质，将粗胶质溶解在乙腈中，并通过用乙腈装填的硅胶 (32 - 63 微米) 柱快速层析，用 30 - 40 ml 乙腈等分洗脱，合并得到的纯馏分，并旋转蒸发，得到 210 mg 无色固体纯产物；FAB 质谱: m/e 427 (MH^+ , $C_{20}H_{22}N_6O_3S + H^+$) ; 1H -NMR CD_3CN : δ 1.35 (d J = 7.1 Hz, 3 H), 2.19 (s, 3 H), 2.58 (m J = 6.4 Hz, 2 H), 3.58 (m J = 6.2 Hz, 2 H), 4.27 (q J = 7.1 Hz, 1 H), 6.1 (br.s), 6.76 (d J = 8.5 Hz, 2 H), 7.02 (d J = 8.5 Hz, 2 H), 7.46 (pseudo t J = 8 Hz, 1 H), 7.57 (pseudo d J = 8 Hz, 2 H), 8.19 (s, 1 H), 8.97 (s, 1 H)。

用流程Ⅳ的反应顺序合成化合物S -18。

SCHEME IV



制备中间体 (i)

将5 g (27.9 mmol) 对氨基苯乙酸乙酯的20 ml 乙酸溶液加到4.9 ml 丙烯酸叔丁酯中, 在110-115 °C油浴中将混合物加热3-4小时, 将其倾入水中, 用乙醚萃取, 干燥 (MgSO₄) 并旋转蒸发, 得到7.5 g 粗品。

F.D.Mass : m/e 307 (M⁺), C₁₇H₂₅NO₄; ¹H NMR (CDCl₃) : δ 1.22 (t, 3 H), 1.42 (s, 9 H); 2.50 (t, 2 H), 3.36 (t, 2 H), 3.47 (s, 2 H), 4.10 (q, 2 H), 6.59 (d, 2 H), 7.07 (d, 2 H)。

TLC 显示该物质被乙酸和一些起始原料污染, 它们可在以后的纯化步骤中除去。

制备中间体 (j)

使在50 ml 乙腈中的3.8 g (i), 3 ml 碘乙烷和2.5 g 无水 K₂CO₃ 回流15小时, 将其倾入水中, 用乙醚萃取, 分离有机相, 干燥 (MgSO₄) 并旋转蒸发, 得到2.4 g 黑色油, 将其溶解在二氯甲烷中并通过1'×3' 硅胶 (32-63 微米) 柱进行纯化, 旋转蒸发后, 得到1.5 g 无色油状纯品:

¹H NMR (CDCl₃) : δ 1.12 (t, 3 H), 1.24 (s, 9 H), 2.47 (t, 2 H), 3.34 (q, 2 H), 3.48 (s, 2 H), 3.53 (t, 2 H), 4.12 (q, 2 H), 6.62 (d, 2 H), 7.12 (d, 2 H)。

制备中间体 (K)

将叔丁酯 (j) 加到5 ml 三氟乙酸中, 使溶液在室温下过夜, 旋转蒸发过量的TFA, 并在高真空 (0.1 mm) 下对残余物抽气, 得到2.7 g 基本纯的酸:

¹H NMR (CDCl₃) : δ 1.09 (t, 3 H), 1.23 (t,

3 H), 2.55 (t, 2 H), 3.59 (q, 2 H), 3.65 (s, 2 H), 3.79 (t, 2 H), 4.13 (q, 2 H), 7.45 (q, 4 H), 10.7 (b r .s, 1 H)。

含有少量T F A 的该样品直接用于后面的反应。

制备比较化合物C o m p -7 (表J)

将500 mg (3.6 mmol) 乙硫基乙基胺盐酸化物, 480 mg 4 -二甲氨基吡啶 (D M A P), 9355 mg 1, 5 -二氮杂双环[4.3.0] -壬-5 -烯 (D B N) 和1 g (k) 的50 ml 二氯甲烷 (使用前用3 A m o l 分子筛干燥) 混合物进行搅拌直到得到溶液。将1.13 g (1.3 当量) 2 -氯-N -甲基吡啶 鎓三氟磺酸盐加到该溶液中, 并在室温下将混合物搅拌2 天。将水加到混合物中, 用二氯甲烷萃取, 分离有机相, 干燥 (Mg S O₄) 并旋转蒸发。用快速色谱通过以二氯甲烷装填的1 1/4 "×5 "硅胶 (32 -63 微米) 柱纯化残余物, 依次用二氯甲烷, 乙酸乙酯, 乙腈和甲醇洗脱, 得到大约500 mg 所需的纯C o m p -7 油:

F .D .质谱: m/e 366 (M⁺, C₁₉ H₃₀ N₂ O₃ S; ¹ H N M R M (C D C l₃) 特征峰: δ 1.08 (t, 3 H), 1.22 (m, 6 H), 2.37 (t, 2 H), 2.48 (q, 2 H), 2.58 (t, 2 H), 3.34 (m, 4 H), 3.46 (s, 2 H), 3.55 (t, 2 H), 4.07 (q, 2 H), 6.35 (宽峰t, 1 H), 6.63 (d, 2 H), 7.08 (d, 2 H);

制备S -18

在室温下, 使化合物 (1) (500 mg) 在1.385 ml, 0.986 N N a O H (1 当量) 的3 ml 甲醇中皂化3 天。将反应混合物旋转蒸发, 并使残渣在50 ml 乙酸乙酯中重结晶, 过滤, 并直接真空干燥得到320 m g 收湿固体S -18。

F .D .质谱: m/e 337 (M⁻, C₁₇ H₂₅ N₂ O₃ S⁻); ¹ H N

MR (CDCl₃) 特征峰: δ 1.06 (t, 3 H), 1.19 (t, 3 H), 2.49 (t, 2 H), 2.56 (m, 4 H), 3.28 (t, 2 H), 3.3 (遮蔽宽峰t, 1 H), 3.31 (s, 2 H), 3.52 (t, 2 H), 6.65 (d, 2 H), 7.11 (d, 2 H);

制备比较化合物Comp-6 (表J)

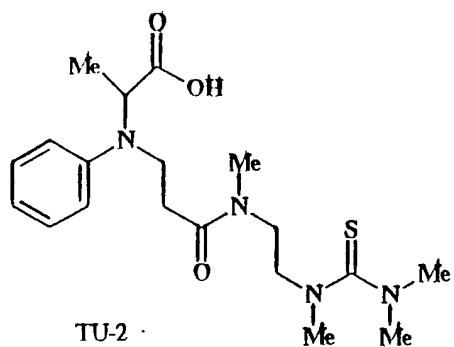
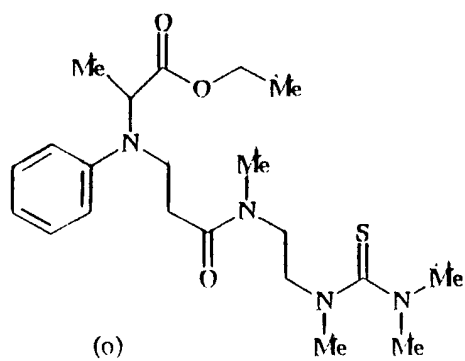
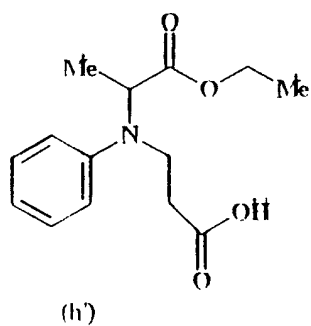
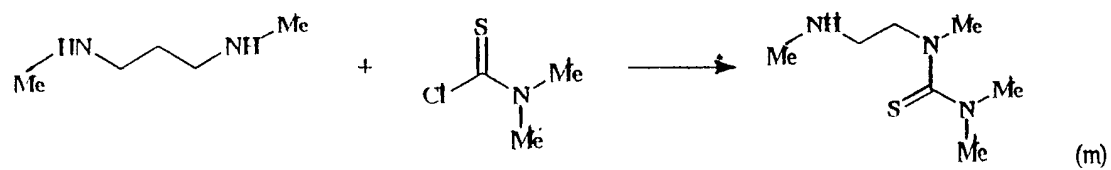
将2-氯乙硫基乙烷 (7.48 g, 0.06 mol), 4-氨基苯基乙酸乙酯 (5.30 g, 0.03 mol), 2,6-二甲基吡啶 (6.43 g, 0.06 mol) 和丁腈 (25 ml) 的混合物回流搅拌16小时, 另外加入2-氯乙硫基乙烷 (3.74 g, 0.03 mol) 和2,6-二甲基吡啶 (3.21 g, 0.03 mol), 并将混合物再回流搅拌3小时, 将其过滤除去二甲基吡啶盐酸化物, 在90 °C真空浓缩滤液, 得到油 (9 g), 用硅胶色谱法分离该油 (80 石油醚/20 乙酸乙酯), 得到富含所需2-(4-N, N-双(乙硫基乙基)氨基苯基)乙酸乙酯和单烷基化产物, 2-(4-N-乙硫基乙基氨基苯基)乙酸乙酯的部分。经第二次硅胶色谱 (50 庚烷/50 乙酸乙酯) 层析得到所需的纯Comp-6。

制备S-17, 2-(4-N, N-双(乙硫基乙基)氨基苯基)乙酸钠

将Comp-6 2-(5-N, N-双(乙硫基乙基)氨基苯基)乙酸乙酯 (0.5 g, 1.4 mmol), 氢氧化钠 (0.1 g, 2.5 mmol), 甲醇 (20 ml) 和水 (20 ml) 的混合物回流搅拌16小时, 在60 °C真空浓缩混合物。将该原料溶解在水 (20 ml) 中, 用乙醚 (20 ml) 萃取得到的溶液并弃去醚萃取液。用硅胶处理水层并过滤, 在50 °C真空浓缩滤液得到固体, 用乙腈 (3 × 30 ml) 超声处理该固体, 收集所需的S-17 钠盐并在在50 °C真空干燥。氢谱、碳谱和质谱与所需S-17 的结构一致。

用流程V的反应顺序合成化合物TU-2。

流程 v



制备TU-2

在4小时内, 将二甲基氨基甲酰氯 (24.72 g, 0.2 mol) 和四氢呋喃 (100 ml) 加到N, N'-二甲基乙二胺 (52.9 g, 0.6 mol) 中, 通过外部冷却, 使反应温度保持在 (-2 °C) 和 (+2 °C) 之间, 然后在25 °C将反应混合物搅拌16小时, 在70 °C真空浓缩反应混合物, 得到油 (55 g)。将二氯甲烷 (400 ml) 加到该油中, 弃去沉淀出的盐 (16 g), 在80 °C真空浓缩滤液, 得到油 (37 g)。通过硅胶快速色谱分离 (95 二氯甲烷/5 甲醇) 首先得到对称的二硫脲, 进一步洗脱 (90 二氯甲烷/10 甲醇), 得到所需纯的单硫脲 (10 g, 产率28%) 中间体 (m)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 2.16 (s, 1 H), 2.44 (s, 3 H), 2.87 (t, 2 H), 3.06 (s, 3 H), 3.09 (s, 6 H), 3.71 (t, 2 H)。

将中间体 (h') (3.33 g, 12.6 mol) 的二氯甲烷 (10 ml) 溶液加到2-氯-N-甲基吡啶𬝓碘化物 (3.38 g, 13.2 mol) 和二氯甲烷 (20 ml) 的混合物中, 继之加入三丁基胺 (2.44 g, 13.2 mol)。将其回流搅拌1小时, 然后冷却至25 °C, 另外加入三丁基胺 (2.44 g, 13.2 mol), 继之加入中间体 (m) (2.20 g, 12.6 mol) 的二氯甲烷 (20 ml) 溶液。将混合物回流搅拌1小时, 然后过滤除去少量盐, 先用水 (2 × 50 ml), 然后用5% HCl (2 × 50 ml) 洗涤二氯甲烷滤液, 用硫酸镁干燥二氯甲烷溶液, 并将其真空浓缩, 得到油 (9 g)。通过快速色谱分离 (硅胶: 二氯甲烷95 / 甲醇5) 得到由NMR (300 MHz, CDCl_3) 测定是所需中间体酯 (o) (35 mol %) 和三丁基胺 (65 mol %) 的混合物 (4 g)。该混合物的成分用 ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) 和质谱确定。

将中间体 (o) /丁胺 (1 g), 氢氧化钠 (0.1 g, 2.5 mmol), 甲醇 (10 ml) 的混合物回流搅拌16小时, pH从大约12降到9, 将混合物浓缩成油, 溶解在水 (20 ml) 中, 并用乙醚洗涤 (3 × 20 ml), 弃去醚萃取液, 浓缩水溶液部分, 通过快速色谱分离 (硅胶: 二氯甲烷/ 甲醇

90 : 10 到50 : 50) 得到游离酸TU-2 (390 mg)。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), $^{13}\text{C-NMR}$ (750 MHz, CDCl_3), 质谱和HPLC支持该结构。

制备TU-4

用流程VI的反应顺序合成化合物TU-4。用上述合成TU-2的方法制备中间体(m), 通过在氮气中将50 g 2-溴丙酸乙酯加到搅拌着的21.4 g 苯胺和4.6 g 碳酸钾的300 ml 乙腈悬浮液中, 以制备中间体(p), 在氮气中使反应混合物回流2天, 冷却溶液并滤去盐, 将滤液倒入二氯甲烷中, 先用碳酸氢钠水溶液, 然后用水洗涤。加入无水硫酸钠, 然后, 过滤二氯甲烷溶液, 真空蒸馏滤液, 得到无色油, 将37.2 g 该油加到4.72 g 碳酸钾在一起的200 ml 乙腈中, 并在氮气中, 将其加热回流0.5小时。然后加入41.7 g 溴代乙酸乙酯, 使混合物回流6天, 然后冷却溶液并滤去盐, 将产物溶解在二氯甲烷中, 用碳酸氢钠水溶液和水洗涤。经无水硫酸钠干燥, 过滤浓缩并蒸馏滤液得到20.8 g 所需的苯胺二酯。将二酯(5.6 g, 0.02 mol) 加到氯磺酸(11.6 g, 0.1 mol) 的二氯甲烷(50 ml) 溶液中, 在25℃将其搅拌8小时, 然后回流4小时。加入亚硫酸氯(11.8 g, 0.1 mol), 将混合物再次加热回流4小时, 将其小心地加到冰水中, 弃去水层, 减压浓缩二氯甲烷层得到油。用乙醚(50 ml) 萃取该油, 用30%氯化钠水溶液洗涤有机层5次, 将痕量的碳酸氢钠加到醚层, 同时用硫酸镁和硅胶($\text{ICN } 04530$) 处理该溶液, 减压除去乙醚, 得到磺酰氯(产率82%, 6.2 g) 中间体(p)。

通过将磺酰氯(3.78 g, 10 mmol) 的二氯甲烷(15 ml) 和THF(15 ml) 的溶液与中间体(m)(1.75, 10 mmol), 三丁基胺(1.85 g, 10 mmol), 二氯甲烷(20 ml) 和THF(20 ml) 混合来制备中间体(q)。将混合物回流搅拌1小时, 因为反应液的pH大约为6.5, 另外加入三丁基胺(0.2 g, 1 mmol), 在25℃将反应混合物搅拌16小时, 真空浓缩反应混合物到油状物, 将油溶解在乙醚中(100 ml), 先用水(100 ml) 洗涤。然后用HCl(100 ml, 0.4%) 洗涤, 最后用30%盐水(100 ml, 含0.4% HCl) 洗涤。

用硫酸镁干燥醚层，浓缩成琥珀色油 (5 g)，用快速色谱分离 (硅胶：石油醚/乙酸乙酯50 : 50 到40 : 60) 得到纯中间体 (q) (2.9 g，产率56%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)，质谱和HPLC支持该结构。

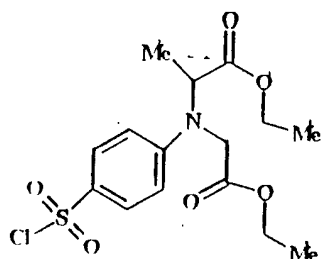
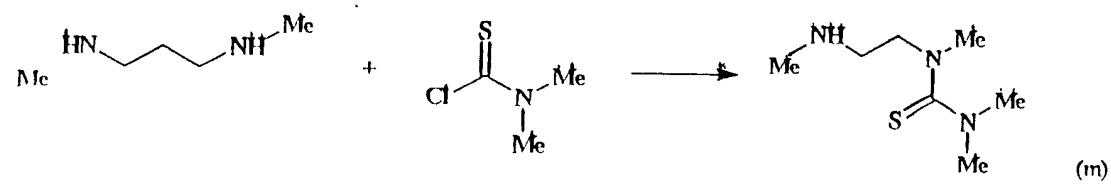
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 14.2, 15.9, 35.4, 41.6, 43.3, 47.8, 49.3, 52.4, 56.2, 61.4, 112.4, 125.5, 129.1, 151.6, 170.6, 172.4, 193.8。

将中间体 (q) (2.2 g, 4 mmol)，氢氧化钠 (0.55 g, 13.4 mmol)，甲醇 (20 ml) 和水 (20 ml) 回流搅拌32小时，真空浓缩混合物成油质固体，将油质固体溶解在水 (15 ml) 中，并用乙醚洗涤 (20 ml)，弃去醚层，将几滴37% HCl 加入水层，使pH从大约11降到7，用硅胶过滤水层，在90℃将其真空浓缩得到固体 (1.5 g)，在乙腈中，使固体成为淤浆，收集并在60℃将其真空干燥，得到白色固体化合物TU-4 (1.4 g，产率69%)。

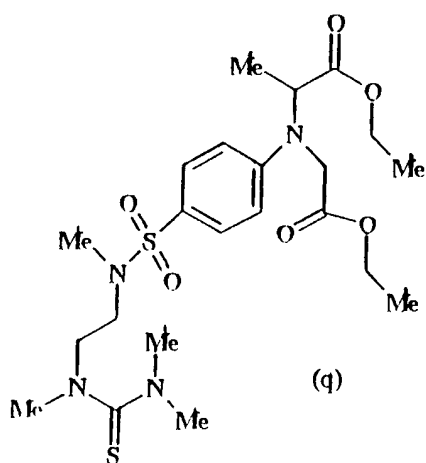
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O)， δ : 1.35 (bd, 3H), 2.55 (bs, 3H), 2.92 (bs, 3H), 2.96 (bs, 6H), 3.11 (bt, 2H), 3.72 (bt, 2H), 3.78 (bd, 1H), 4.00 (bd, 1H), 4.15 (bq, 1H), 4.55 (s, HOD), 6.55 (bd, 2H), 7.50 (bd, 2H)。

--

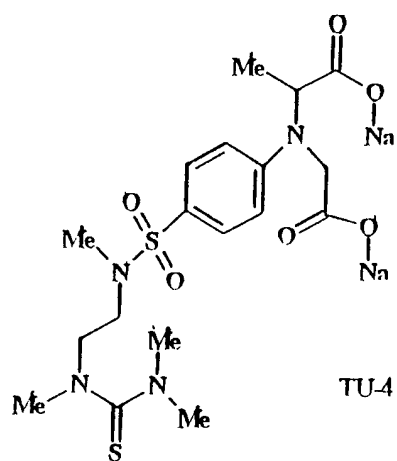
流程 VI



(p)



(q)



TU-4

说明卤化银乳剂可裂解电子给体有益用途的实施例如下:

实施例1

如C h a n g 等在US 专利5 , 3 1 4 , 7 9 3 中所述, 制备含有4 . 0 5 % 总I 量的A b B r I 片状卤化银乳剂, 其分布使乳剂颗粒中心部分含1 . 5 % I , 周围区域实际上含有较高的I 。乳剂颗粒平均厚度为0 . 1 2 3 μm , 平均圆直径为1 . 2 3 μm 。在4 0 $^{\circ}\text{C}$ 下, 通过加入 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol / Ag mol}$ 的(1, 3 - 二羧甲基 - 1, 3 - 二甲基 - 2 - 硫脲) 用硫增感乳剂, 然后, 以5 $^{\circ}\text{C}/3$ 分钟的速度使温度升至6 0 $^{\circ}\text{C}$, 保持2 0 分钟后, 冷却到4 0 $^{\circ}\text{C}$ 。然后, 用该化学增感乳剂制备表I 中所示变化试验涂层。在进一步加入任何附加物以前, 前表I 中所有含羟基苯 2, 4 - 二磺基邻苯二酚 (H B₃) 的变化试验涂层以1 3 mmol / mol Ag 的浓度都加到熔融物中, 加入如表I 所示可裂解电子给体化合物的溴化钾水溶液或甲醇溶液, 在加入水以前, 将明胶和表面活性剂加到乳剂熔融物中, 将给体加入时, 乳剂熔融物的V A g 为8 5 - 9 0 mV, p H 为6 . 0 。在4 0 $^{\circ}\text{C}$ 、5 分钟后, 加入体积增加了4 . 3 % 的明胶, 得到2 1 6 g 胶/mol e Ag 的最终乳剂熔体。用3 . 2 3 g /m² 的明胶乳剂熔融物涂包成1 . 6 1 g /m² Ag 的乙酸膜基质。用含有作为明胶坚膜剂的1 . 0 8 g /m² 明胶涂层表面活性剂和双乙烯基甲基醚的保护外膜制备涂层。

对于测定照相曝光量, 将涂层条通过1 8 A 号Kodak Wratten滤光器滤光的Hg 灯于4 6 5 nm放射线中曝光0 . 1 秒, 0 . 2 密度级变化的梯级光楔密度在0 - 4 密度单位范围。在K o d a k 快速X - 射线显影剂 (K R X) 中, 使曝光的胶片条显影6 分钟, 在0 . 2 单位上述灰雾密度下, 测定3 6 5 nm处的相对感光度S₃₆₅。

表I 中的数据是将含卤化银吸附基团的可裂解电子给体化合物的结果与不含吸附官能团化合物的结果相比较。本发明化合物S - 3 和S - 8 含有作为卤化银吸附部分的硫醚基团, 而比较化合物C o m p - 1 和C o m p - 2 仅含有简单的烷基基团代替了吸附官能团, S - 3 和S - 8 , C o m p - 1 和C o m p - 2 中的每个化合物都含有可裂解电子给体部分X Y。表I 的数据表明在放射线中, 所有这些化合物的感光速度都得到了增加, 该感光速度增加是在大约

1.2 - 大约1.4 的倍数范围内, 在最佳浓度下, 这些感光速度得到增加, 然而, 其在化合物中具有很大不同, 含有卤化银吸附部分的化合物与没有吸附基团的比较化合物比较其浓度低得多, 对于本发明的S - 3 和S - 8 化合物, 得到1.2 - 1.4 感光速度增加所需的浓度仅为得到相同感光速度增加的比较化合物Comp - 1 和Comp - 2 所需量的大约2.5 % - 大约16 %。

表 1
化合物对乳化剂T-1的感光速度和灰雾的作用

化合物	化合物类型	化合物的量 $10^{-3}\text{mole}/\text{mole Ag}$	S_{365}	灰雾	备注
无	-	0	100	0.06	对照
S-3	吸附基团	0.011	118	0.05	发明
S-3	吸附基团	0.022	132	0.08	发明
S-3	吸附基团	0.044	129	0.22	发明
Comp-1	无吸附基团	0.44	126	0.34	比较
S-8	吸附基团	0.022	126	0.08	发明
S-8	吸附基团	0.07	135	0.13	发明
Comp-2	无吸附基团	0.04	138	0.07	比较

实施例2

用如实施例1 所示的化学增感乳剂T -1 制备含有可裂解二-电子给体化合物S -1 和S -3 以及表I I 所述的比较化合物Comp -5 和Comp -4 的涂层。化合物S -1 和S -3 , 可裂解二-电子给体化合物是氧化以后裂解的羧酸, 比较化合物Comp -5 和Comp -4 是S -1 和S -3 相应的酯, 并在氧化以后不裂解。在加入任何其它附加物料以前, 将表I I 所述的含有含13 mmol /mole Ag 浓度的羟基苯、2, 4 -二磺基邻苯二酚 (HB₃) 的涂层加到熔融物中, 然后将可裂解二-电子给体化合物和比较化合物加到乳剂中, 如实施例1 所示制备涂层和进行测定。

表I I 的数据说明在染色的T -1 乳剂中, 二-电子给体化合物S -1 和S -4 的感光速度和灰雾都增加。在这些化合物的最佳浓度下, 能够以适度的灰雾水平得到感光速度的增加。与此相反, 相应的酯S -2 和S -4 的感光速度仅得到稍有增加, 灰雾的增加也非常小, 说明了这些化合物的相对非活性。

表 II
在AgBrI T- 颗粒乳剂中与相应酯相比硫醚取代的
给电子化合物对感光速度和灰雾的作用

化合物	类型	E ₁ (V)	XY ⁺⁻ 的 反应性	化合物 浓度 10 ⁻³ mole/ mole Ag)	未染色的 S ₃₆₅ 灰雾	
无					100	0.05
S-1	发明 "酸"	0.35	裂解	0.00220 0.00070 0.00022	--- 89 107	0.82 0.28 0.06
Comp-5	比较的 "酯"	0.73	不裂解	0.22000 0.02200 0.00220	102 102 102	0.06 0.07 0.06
S-3	发明 "酸"	0.47	裂解	0.22000 0.07000 0.02200 0.00700 0.00220	--- --- 141 120 110	1.24 0.57 0.11 0.06 0.07
Comp-4	比较的 "酯"	0.89	不裂解	0.22000 0.02200 0.00220	105 102 102	0.07 0.06 0.06

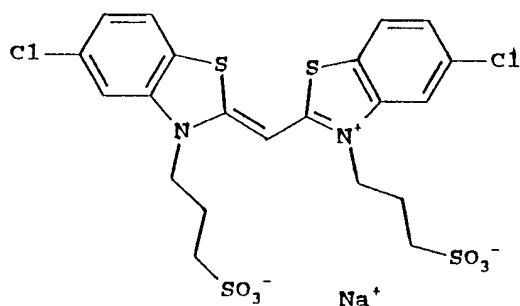
实施例3

如Chang等在US专利5,314,793中所述,制备含有4.05%总I量的AgBrI片状卤化银乳剂,其分布使乳剂颗粒中心部分含1.5%I,周围区域实际上含有较高的I。乳剂颗粒平均厚度为0.116 μm ,平均圆直径为1.21 μm 。用去离子明胶沉淀该乳剂,在40 $^{\circ}\text{C}$ 下,通过加入 $8.5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ 1,3-二羧甲基-1,3-二甲基-2-硫脲/ mol Ag 用硫增感乳剂,然后,以5 $^{\circ}\text{C}/3$ 分钟的速度,使温度升至60 $^{\circ}\text{C}$,保持20分钟后,冷却到40 $^{\circ}\text{C}$ 。然后,用该化学增敏乳剂制备含有可裂解二-电子给体化合物的涂层。在进一步加入任何附加物以前将表Ⅲ中所有含羟基苯-2,4-二磺基邻苯二酚(HBS)的各种试验涂层以13 mmol/mol Ag 的浓度都加到熔融物中,在化学增感作用和加入二磺基邻苯二酚后,在40 $^{\circ}\text{C}$,将感兰染料D-I或感红增感染料D-II的甲醇溶液加到乳剂中。在40 $^{\circ}\text{C}$,将可裂解二-电子给体化合物加到乳剂中,除了用于制备表Ⅲ所示涂层的附加明胶是去离子明胶外,如实施例1中所示制备涂层和进行测定。

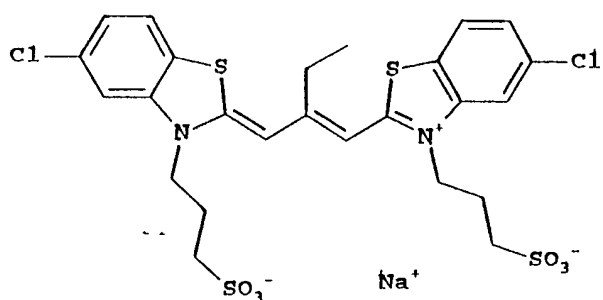
进行测定表Ⅲ所示涂层对光谱曝光感应的附加测定。将每个涂层条曝光于波长为400-750 nm 范围的光劈摄谱仪中0.1秒,仪器具有钨光源,并且,在0.3密度间隔中,间隔光劈密度在0-4密度单位范围。在Kodak快速度X-射线显影剂(KRX)中,使曝光的胶片条显影6分钟,在0.3上述灰雾密度、10 nm 波长间隔下,测定感光速度。用波长校正仪器的光谱辐射度偏差是用计算机进行的,并产生一套相对于波长的感光度 $\log$ 值。表Ⅲ中记载了最大光谱感光度波长处的相对感光度 S_{λ} ,对于此曝光的每种所用的染料来说,将加入非裂解二电子给体化合物对照涂层的相对感光度设定为100。

表Ⅲ的数据表明,可裂解二电子给体化合物S-3、S-8和S-9使未染色乳剂和含感兰D-I或感红D-II光谱感染料乳剂的感光速度增加。对于未染色乳剂和对于感兰乳剂而言,于365 nm 曝光,得到与对照相比达1.6倍的感光度增加。其感光度的增加伴随着少量灰雾的增加,当乳剂用感红增感染料D-II染色时,观察到在365 nm 曝光时一些感光度的损失,说明了染料的减感作用。将可裂解二电子给体化合物S-3、S-8和S-9加到感红染料乳剂中,与未染色相比365 nm 处的光速度大大改进,更好或与

之相等，说明了可裂解二电子给体化合物对于改善染料减感作用是有效的。表Ⅲ中对于最大光谱感光度波长处的感光度 S_{λ} 数据也说明，在365nm处使用增加光谱感光度的可裂解二电子给体化合物也得到感光度的增加。当加入最佳浓度的化合物时，染料乳剂感光度的增加伴随着极少量灰雾的增加。



染料 I



染料 II

表 III
化合物对乳剂T-1对速度和灰雾的作用

化合物类型	E ₁ (V)	化合物量 (10 ⁻³ mole /mole Ag)	增感染料 的类型	增感染料 量 (10 ⁻³ mole /mole Ag)	S ₃₆₅	S _λ	灰雾
无, "对照"		0	无	0	100	-	0.05
S-3	0.38	0.022	无	0	151	-	0.13
S-9	0.43	0.07	无	0	166	-	0.13
S-8	0.45	0.07	无	0	162	-	0.13
无		0	I	0.91	105	100	0.05
S-3	0.38	0.022	I	"	132	120	0.16
S-9	0.43	0.022	I	"	159	126	0.08
S-9	"	0.07	I	"	162	138	0.13
S-8	0.45	0.022	I	"	118	112	0.07
S-8	"	0.07	I	"	120	112	0.12
无		0	II	0.86	68	100	0.10
S-3	0.38	0.0022	II	"	120	166	0.28
S-3	"	0.007	II	"	~	-	0.75
S-9	0.43	0.0022	II	"	115	162	0.24
S-9	"	0.007	II	"	107	141	0.44
S-8	0.45	0.0022	II	"	97	141	0.11
S-8	"	0.007	II	"	112	166	0.15

实施例 4

用实施例3 所述化学增感A g B r I 片状乳剂T -2 制备Ⅳ所示各种试验涂层, 和比较相对于各种第一氧化势E 1 相关的可裂解二电子给体化合物的结构变化。化学增感后, 在4 0 °C将感兰染料D -I 的甲醇溶液加到乳剂中, 然后将可裂解二电子给体化合物加到乳剂中, 并如实施例3 所述制备涂层和进行测定。

表Ⅳ中的数据表明所有可裂解二电子给体化合物都使该乳剂感光速度增加。增感大约在1 .3 到1 .7 倍的范围, 有些化合物, 特别是S -9 和S -1 2 使灰雾适度地增加。当以同样的浓度进行比较时, 观察到一般具有较大E 1 值的化合物产生较少的灰雾增加。

表 IV
化合物对乳剂T-2的感光速度和灰雾的作用

化合物类型	E ₁ (V)	化合物量 (10 ⁻³ mole /mole Ag)	增感 染料 的类 型	增感染料 量 (10 ⁻³ mole /mole Ag)	S ₃₆₅	灰雾
无,"对照"		0	I	0.91	100	0.05
S-9	0.43	0.022	I	"	129	0.21
S-9	"	0.44	I	"	102	0.41
S-9	"	0.88	I	"	-	0.63
S-12	0.51	0.22	I	"	145	0.18
S-12	"	0.44	I	"	141	0.21
S-12	"	0.88	I	"	138	0.29
S-13	0.53	0.22	I	"	151	0.10
S-13	"	0.44	I	"	151	0.13
S-13	"	0.88	I	"	166	0.14
S-11	0.55	0.22	I	"	145	0.05
S-11	"	0.44	I	"	145	0.06
S-11	"	0.88	I	"	145	0.07

实施例5

用实施例3所述的化学增感AgBrI片状乳剂T-2制备表V列出的各种试验涂层, 和将各种可裂解一电子给体化合物与结构相关的不裂解一电子给体化合物进行比较。将本发明化合物和比较化合物加到乳剂中, 除了用于制备表V所示涂层的附加明胶是去离子明胶和不含二磺基儿茶酚的涂层外, 如实施例1所述制备涂层和进行测定。在化学增感后, 但在加入一电子给体化合物以前, 在40℃将甲醇溶液中的感兰染料D-II加到乳剂中。如实施例1所述测定涂层对于365nm曝光的应答。对于此曝光, 将具有加入非一电子给体化合物参照涂层的相对感光度设定为100。

表V中的数据表明当氧化时被脱羧作用裂解的一电子给体化合物S-17和S-18使未染色剂于365nm的感光速度增加, 并且一般随着一电子给体化合物浓度的增加而增加。当这些化合物与未染色T-2乳剂一起使用时, 可观察到无或极少灰雾的增加。当用感红增感染料染色乳剂T-2时, 观察到365nm处感光速度略减, 说明一些染料的减感作用。当以最佳浓度将一电子给体化合物加到染料乳剂中时, 大大增加了乳剂365nm时的感光速度。这些数据表明, 在最佳条件下, 这些一电子给体化合物能够增加乳剂本身的感光度, 并改善染料的减感作用。

相反, 氧化时, 其中羧基官能团被乙酯基团取代的S-17和S-18衍生物的比较化合物Comp-6和Comp-7不进行裂解反应, 并且染色或未染色乳剂感光度的增加极小或没有。

表V数据也将可裂解一电子给体化合物S-17和S-18与不含卤化银吸附基团的相同可裂解一电子给体化合物Comp-18进行了比较。Comp-18也使其乳剂得到大约1.3倍的感光速度增加, 但是, 数据显示含有卤化银吸附部分的化合物S-17和S-18以较低浓度就能够得到相同感光速度的增加。

总体来看, 这些数据显示氧化时进行键裂解的一电子给体化合物赋予乳剂感光度的增加比原来的不裂解一电子给体化合物的要大得多, 并且含有卤化银吸附部分的一电子给体化合物以比类似的不含卤化银吸附部分的一电子给体化合物低的多的浓度得到同样的感光度增加。

表 V
乳剂T-2中裂解与非裂解-电子给体的对照

化合物类型	E ₁ (V)	XY ⁺ · 反应性	化合物量 (10 ⁻³ mole /mole Ag)	增感 染料 的类 型	增感染料 量 (10 ⁻³ mole /mole Ag)	S ₃₆₅	灰雾	备 注
无			0	无	0	100	0.05	对照
S-17	0.62	裂解	0.044	无	0	110	0.05	发明
S-17	0.62	裂解	0.14	无	0	120	0.06	发明
Comp-6	0.84	不裂解	0.14	无	0	85	0.05	比较
S-18	0.68	裂解	0.044	无	0	135	0.05	发明
S-18	0.68	裂解	0.14	无	0	148	0.06	发明
Comp-7	0.78	不裂解	0.14	无	0	110	0.09	比较
Comp-8	0.53	裂解	0.44	无	0	126	0.05	比较

无		-	0	D-II	0.86	69	0.11	对照
S-17	0.62	裂解	0.044	D-II	0.86	80	0.11	对照
S-17	0.62	裂解	0.14	D-II	0.86	89	0.11	对照
Comp-6	0.89	不裂解	0.14	D-II	0.86	59	0.10	比较
S-18	0.68	裂解	0.044	D-II	0.86	95	0.05	发明
S-18	0.68	"	0.14	D-II	0.86	107	0.06	发明
Comp-7	0.78	非裂解	0.14	D-II	0.86	80	0.11	比较

实施例6

用实施例3所述的化学增感AgBrI片状乳剂T-2制备表VI所示各种试验涂层,表VI将含有作为卤化银吸附基团的苯基巯基四唑的可裂解给电子体化合物PMT-1和PMT-2进行比较。对于表VI所示一些变化试验涂层,

化学增感后, 在40 °C将甲醇溶液中的感红增感染料D-I I 加到乳剂中。然后, 将可裂解给电子体化合物加到乳剂中, 如实施例3 所述制备涂层, 并测定涂层在365 nm处的感光度及光谱感光度。

表 VI 中的数据表明两个可裂解给电子体化合物都赋予乳剂以感光速度的增加。365 nm处曝光, 未染色乳剂与对照相比其感光速度增加大约大到1 . 9 倍。用很低浓度的P MT -1 或P MT -2 达到了感光度的增加, 并伴随着极轻微的灰雾增加。当用感红增感染料D-I I 染色乳剂时, 观察到365 nm曝光处感光度略减, 说明染料的减感作用。当将可裂解给电子体化合物P MT -1 和P MT -2 加到感红染料乳剂中时, 使乳剂365 nm感光速度大大增加至高于或等于未染色的感光速度。表明可裂解给电子体化合物对改善染料的减感作用是有效的。表 VI 中对于最大光谱感光度波长处的感光度 S_{λ} 数据也说明, 在365 nm处, 使用增加光谱感光度的可裂解电子给体化合物也得到感光度的增加。这种染料乳剂感光度的增加伴随着少量灰雾的增加。

表 VI
化合物对乳剂T-2的感光速度和灰雾的作用

化合物类型	化合物量 (10^{-3} mole /mole Ag)	增感 染料 的类型	增感染料 用量 (10^{-3} mole /mole Ag)	S_{365}	S_d	灰雾
无	"对照"	无	0	100	-	0.06
PMT-1	0.006	无	0	195	-	0.08
PMT-1	0.017	无	0	191	-	0.13
PMT-2	0.005	无	0	191	-	0.06
PMT-2	0.016	无	0	186		0.08
无	0	II	0.86	73	100	0.11
PMT-1	0.0006	II	"	97	115	0.14
PMT-1	0.0017	II	"	115	145	0.27
PMT-1	0.0055	II	"	102	126	0.53
PMT-2	0.0005	II	"	102	123	0.13
PMT-2	0.0016	II	"	118	145	0.23
PMT-2	0.005	II	"	118	151	0.40

实施例7

用实施例3所述的化学增感AgBrI片状乳剂T-2制备表Ⅶ所示各种试验涂层，只是为了证明HB₃有益的抗雾剂效果，在一些涂层中略去了羟基苯2,4-二磺基邻苯二酚(HB₃)。化学增感和加入二磺基儿茶酚后，在40℃，将感兰染料D-I或感红增感染料D-II的甲醇溶液加到乳剂中，然后，将可裂解二电子给体化合物加到乳剂中，除了用于制备表Ⅶ所示涂层的附加明胶是去离子明胶外，如实施例1所述制备涂层并测定涂层对于365nm曝光的应答。

表Ⅶ中的数据表明当将某些可裂解二电子给体化合物加到乳剂中时，有时增加的灰雾随着羟基苯的使用而大大降低。使用 $1.3 \times 10^{-3} \text{ mole / mole Ag}$ 的HB₃化合物，对于含有可裂解二电子给体化合物S-9的乳剂，灰雾水平可以减至0.21-0.31，及对于S-8，灰雾可以减至0.16-0.13，同样，对于含有感红或感兰光谱增感染料乳剂，灰雾水平因HB₃的存在而降低，此外，由于羟基苯化合物的存在，乳剂的感光度S₃₆₅并不降低，或仅是有很小地降低。一般，含有羟基苯化合物和二电子给体化合物的结合物涂层提供了较参比涂层高的感光度和低的灰雾。

表 VII
化合物对乳剂T-2的增感速度和灰雾的作用

化合物类型	化合物含量 (10^{-3} mole /mole Ag)	HB ₃ 的含量 (10^{-3} mole /mole Ag)	增感 染料 类型	染料用量 (10^{-3} mole /mole Ag)	S ₃₆₅	灰雾
无	0	13	无	0	100	0.05
S-8	0.07	0	无	0	159	0.16
S-8	0.07	13	无	0	162	0.13
S-9	0.07	0	无	0	170	0.21
S-9	0.07	13	无	0	166	0.13
无	0	13	I	0.91	105	0.05
S-8	0.07	0	I	0.91	155	0.12
S-8	0.07	13	I	0.91	120	0.12
S-9	0.07	0	I	0.91	159	0.19
S-9	0.07	13	I	0.91	162	0.13
无	0	13	II	0.86	68	0.10
S-8	0.007	0	II	0.86	110	0.21
S-8	0.007	13	II	0.86	112	0.15
S-9	0.007	0	II	0.86	—	0.77
S-9	0.007	13	II	0.86	107	0.44
S-9	0.0022	13	II	0.86	115	0.24

实施例8

采用去离子明胶使含均匀卤化物组合物的两种立方体乳剂沉淀。乳剂C - 1 是含有3 % I 和立方体边缘长度是0 .4 7 μm 的Ag Br I 乳剂, 以及乳剂C - 2 是立方体边缘长度是0 .5 2 μm 的Ag Br 乳剂。在4 0 $^{\circ}\text{C}$ 通过加入1 , 3 - 二羧甲基 - 1 , 3 - 二甲基 - 2 - 硫脲使乳剂硫增感; 然后, 以5 $^{\circ}\text{C}/3$ 分钟的速度, 使温度升至6 0 $^{\circ}\text{C}$, 使乳剂保持2 0 分钟后, 冷却到4 0 $^{\circ}\text{C}$ 。对于乳剂C - 1 , 硫增感化合物的用量是 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mole / mole Ag}$, 和对乳剂C - 2 是 $6.0 \times 10^{-6} \text{ mole / mole Ag}$ 。然后用这些乳剂制备表Ⅶ中所示各种试验涂层。在进一步加入任何其它物料以前, 将含有羟基苯, 2 , 4 - 二磺基邻苯二酚 (H B₃) 的这些变化试验涂层以1 3 毫mole /mole Ag 的浓度加到熔融物中。用增感染料D - I I 使一些可变物染色, 将其甲醇溶液加到上述熔融物中。然后, 在4 0 $^{\circ}\text{C}$ 将可裂解电子给体化合物加到乳剂熔融物中。除了用于制备表Ⅳ所示涂层的附加明胶是去离子明胶外, 如实施例I 所述方法制备涂层和进行测定。而且, 如实施例3 所述测定染色涂层对于光谱曝光的应答。

表Ⅶ中的数据表明可裂解电子给体化合物S - 9 和S - 1 1 使两种立方体乳剂增感大约两倍, 伴随极少或无增加的灰雾。当用感红增感染料D - II 使这些乳剂染色时, Ag Br I 乳剂奔身的感光度基本无变化, 而Ar B g 乳剂感光度有少量降低, 说明微量的染料减感作用。当将可裂解电子给体化合物S - 9 和S - 1 1 加到染料乳剂中时, 于3 6 5 nm处曝光, 观察到感光度值增加高于接近无裂解电子给体存在的未染色乳剂感光度的两倍, 消除了任何染料的减感作用, 并增加这些染料乳剂的本身感光度。此外, 对于曝光的染料涂层增感近2 倍, 染料乳剂感光度的增加伴随少量增加的灰雾。这些数据表明, 附着到卤化银吸附部分的这些可裂解电子给体化合物对立方体乳剂提供了有用的感

表 VII
具有AgBr和AgBrI的硫醚取代的电子给体立方体乳剂

乳剂类型	增感染料类型	染料含量 (10^{-3}mol /mol Ag)	化合物 类型	化合物用 量 (10^{-3}mol /mol Ag)	S_{365}	S_d	灰雾
C-1	无	无	无	无	100	---	0.06
C-1	无	无	S-9	0.05	229	---	0.07
C-1	无	无	S-9	0.16	234	---	0.07
C-1	无	无	S-11	0.16	219	---	0.07
C-1	无	无	S-11	0.50	234	---	0.07
C-1	II	0.44	无	无	105	100	0.09
C-1	II	0.44	S-9	0.005	162	145	0.18
C-1	II	0.44	S-9	0.016	191	178	0.21
C-1	II	0.44	S-11	0.05	162	151	0.14
C-1	II	0.44	S-11	0.16	186	178	0.16

C-2	无	无	无	无	100	---	0.06
C-2	无	无	S-9	0.05	204	---	0.06
C-2	无	无	S-9	0.16	209	---	0.06
C-2	无	无	S-11	0.16	200	---	0.06
C-2	无	无	S-11	0.50	209	---	0.06
C-2	II	0.40	无	无	76	100	0.08
C-2	II	0.40	S-9	0.005	141	159	0.16
C-2	II	0.40	S-9	0.016	166	195	0.19
C-2	II	0.40	S-11	0.05	145	159	0.10
C-2	II	0.40	S-11	0.16	166	186	0.14

实施例9

如实施例3所述的硫增感AgBrI片状乳剂T-2制备表I X所示可裂解二电子给体S-15, S-14, S-13和S-11的涂层, 在进一步加入任何其它物料以前, 将含有羟基苯、2,4-二磺基邻苯二酚(HB₃)的表I X所示的所有各种试验涂层以1.3 mmol e / mol e Ag的浓度加到熔融物中。化学增感和加入二磺基儿茶酚后, 在40 °C, 将感红增感染料D-II的甲醇溶液加到熔融物中。然后, 将可裂解二电子给体化合物加到乳剂熔融物中, 除了用于制备表I X所示涂层的附加明胶是去离子明胶外, 如实施例1

所述制备涂层和进行测定。

表I X 的数据表明, 当用感红增感染料D - II 染色时, 对3 6 5 n m 曝光的乳剂T - 2 损失其感光度, 表明染料的减感作用。当将可裂解二电子给体化合物S - 1 5 , S - 1 4 , S - 1 3 和S - 1 1 加到染色乳剂中时, 3 6 5 n m 感光度恢复到未染色乳剂状态, 表明这些化合物有效地改善染料减感作用。这些感光速度的增加仅伴随着小量的灰雾增加。表I X 中可裂解二电子给体化合物的数据能够与实施例III 的表III 可裂解二电子给体化合物的数据比较, 伴随着少量灰雾的增加, 表I X 中化合物比表III 化合物产生更高正性第一氧化势E 1 , 并能消除染料的减感作用。这个对照说明优选具有更高正性第一氧化势E 1 的可裂解二电子给体化合物与感红染料乳剂一起使用。

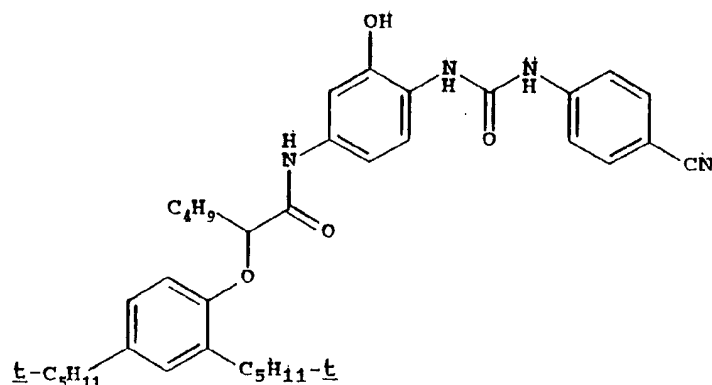
表 IX
硫醚取代的化合物对乳剂T-2的影响

化合物类型	E ₁ (V)	化合物量 (10 ⁻³ mole /mole Ag)	增感 染料 类型	染料含量 (10 ⁻³ mole /mole Ag)	S ₃₆₅	灰雾
无		无	无	无	100	0.06
无		无	II	0.86	62	0.11
S-15		0.007	II	0.86	95	0.13
S-15		0.022	II	0.86	105	0.23
S-14	0.51	0.007	II	0.86	89	0.11
S-14		0.022	II	0.86	97	0.14
S-13	0.53	0.007	II	0.86	95	0.13
S-13		0.022	II	0.86	102	0.20
S-11	0.54	0.007	II	0.86	87	0.12
S-11		0.022	II	0.86	100	0.13

实施例10

通过加入 NaSCN , 1.07 mmol 感兰染料D-I / mol Ag , $\text{Na}_3\text{AU}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和苯并噻唑脒加工调节剂 (finish modifier) 使如实施例3所述的 AgBrI 片状卤化银乳剂T-2 理想地化学和光谱增感, 然后使乳剂进行至 65°C 的热循环。在开始化学增感作用以前, 将羟基苯, 2,4-二磺基邻苯二酚 (HB_3) 以 $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/mol Ag}$ 的浓度加到乳剂熔融物中, 然后, 用该化学增感乳剂制备表X所示的各种试验涂层。对表X的所有可变物, 在进一步加入任何附加物之前, 将抗灰雾剂和稳定剂四氮杂茛 (TAI) 以 1.75 g/mol Ag 的量加到乳剂中。然后将可裂解二电子给体S-3, S-6, 或S-8加到乳剂熔融物中。

通过加入附加水, 去离子明胶和涂层表面活性剂制备涂层用熔融物, 通过将乳剂熔融物与含有去离子明胶和形成青色的成色剂CC-1 混合制备涂层, 以及将形成的混合物包涂在乙酸盐支持物上。涂层最终含有 $\text{Ag } 0.81 \text{ g/m}^2$, 成色剂 1.61 g/m^2 和明胶 3.23 g/m^2 。用含有明胶 1.087 g/m^2 , 涂层表面活性剂和作为明胶坚膜剂的双乙烯基磺酰甲基醚的保护层覆盖涂层, 颜色成色剂CC-1 的结构如下:



对于感光的评价, 将每个涂层条通过 5500 K 有效色温光, 进一步通过 Kodak Wratten 2B 滤光器滤光的 3000 K 色温钨灯中曝光 0.1 秒, 0.2 密度级变化的梯级光楔密度在 $0-4$ 密度单位范围。该曝光通过感兰染料主要得

到吸收光，在K o d a k C - 4 1 有色显影剂中，使曝光胶片条显影3 1 / 4 分钟，以上述0 . 1 5 单位灰雾值的晒蓝图密度对该滤光曝化的相对感光度 S_{WR2B} 进行评价。

表X 数据表明，当将这些可裂解二电子给体化合物加到充分增感的感兰染色乳剂中并以成色剂涂层时，感光速度的增加在1 . 1 - 1 . 8 X 范围，这些感光速度的增加仅伴随着微量的灰雾的增加。

表 X

硫醚取代的电子给体与感兰AgBrI T-颗粒乳剂T-2成色剂
结合对感光速度和灰雾作用

试验号	化合物 类型	E_1 (V)	加入化合 物的量 (10^{-3}mol /mol Ag)	照像感光度		备注
				S_{WR2B}	灰雾	
1			无	100	0.14	比较
2	S-3	0.38	0.022	97	0.14	发明
3	S-3		0.07	110	0.19	发明
4	S-9	0.43	0.022	162	0.16	发明
5	S-9		0.07	182	0.19	发明
6	S-6	0.45	0.022	120	0.14	发明
7	S-6		0.07	126	0.21	发明
8	S-8	0.45	0.022	107	0.14	发明
9	S-8		0.07	110	0.23	发明

实施例1 1

除在完成化学增感过程时加入羟基苯 HB_3 以外,如实施例1 0所述对实施例3所述的 AgBrI 片状乳剂T-2进行增感,然后用该化学增感乳剂制备表XI所示各种试验涂层,对表XI的所有可变物,在加入任何附加物之前,将抗灰雾剂和稳定剂四氮杂蒽(TAI)以 1.75 g/mol Ag 的量加到乳剂中。然后将可裂解二电子给体 $\text{S}-12$, $\text{S}-14$, $\text{S}-13$ 或 $\text{S}-11$ 加到乳剂熔融物中,如实施例1 0所述涂复熔融物并进行测定。

表XI中的数据表明当将这些可裂解二电子给体化合物加到充分增感的感兰染色乳剂中并以成色剂涂复时,感光速度增加在 $1.7-2.1\times$ 范围,这些感光速度的增加仅伴随着微量增加的灰雾。当与表X所示可裂解二电子给体对比时,表XI所示化合物具有更高正性第一氧化势 E_1 ,并需要将较大量地的化合物加到乳剂中以得到最佳的感光增加。此外,这些具有更高正性第一氧化势 E_1 的可裂解二电子给体比表X所示具有较低正性值 E_1 的化合物得到较高感光速度的增加伴随灰雾的增加更少。

表 XI

硫醚取代的电子给体与感兰AgBrI T-颗粒乳剂和
T-2成色剂结合对感光速度和灰雾的作用

试验号	化合物 类型	E_1 (V)	加入化合 物的量 (10^{-3}mol /mol Ag)	照像感光度		备注
				S_{WR2B}	灰雾	
1			无	100	0.08	比较
2	S-12	0.51	0.22	191	0.11	发明
3	S-12		0.44	204	0.16	发明
4	S-14	0.51	0.22	170	0.09	发明
5	S-14		0.44	178	0.09	发明
6	S-13	0.53	0.22	204	0.10	发明
7	S-13		0.44	209	0.16	发明
8	S-11	0.54	0.22	166	0.10	发明
9	S-11		0.44	178	0.09	发明

实施例1 2

除在化学增感过程完成时加入羟基苯 HB_3 以外,如实施例1 0所述对实施例3所述的 AgBrI 片状乳剂T-2进行增感,然后用该化学增感乳剂制备表Ⅺ所示试验涂层。对表Ⅺ的所有可变物,在加入任何附加物之前,将抗灰雾剂和稳定剂四氮杂茛(TAI)以 1.75 g/mol Ag 的量加到乳剂中。然后,将可裂解电子给体PMT-1或PMT-2加到乳剂熔融物中,这些化合物含有作为卤化银吸附基团的苯基巯基四唑,如实施例1 0所述涂复熔融物并进行测定。

表Ⅺ的数据表明当将这些可裂解二电子给体化合物加到充分增感的感兰染色乳剂中并以成色剂涂复时,感光速度增加在 $1.4-1.9\text{ X}$ 范围,以所加化合物很低浓度和伴随微量增加的灰雾就可得到此感光速度的增加。

表 XII

PMT取代的电子给体与感兰AgBrI T-颗粒乳剂T-2
成色剂结合对感光速度和灰雾的作用

试验号	化合物 类型	加入化合物的量 (10^{-6}mol /mol Ag)	照像感光度		备注
			S_{WR2B}	灰雾	
1		无	100	0.08	比较
2	PMT-1	0.5	138	0.09	发明
3	PMT-1	1.5	166	0.15	发明
4	PMT-2	0.5	141	0.09	发明
5	PMT-2	1.4	166	0.10	发明
6	PMT-2	4.5	191	0.16	发明

实施例1 3

采用去离子明胶使卤化物均匀分布于立方体乳剂中的氯化物沉淀。乳剂C-3 是含有1.5 % I 和立方体边缘长度是0.36 μm 的AgClI 乳剂, 通过加入15 mg $\text{Au}_2\text{S} / \text{mol Ag}$ 所用的明胶分散液使乳剂化学增感。在40 $^{\circ}\text{C}$, 将化学增感剂加到乳剂中, 然后, 使温度升至60 $^{\circ}\text{C}$, 保持

20 分钟后, 冷却到40 °C。用该化学增感乳剂制备表X I I I 所示的各种试验涂层。在进一步加入任何附加物之前, 将含有羟基苯、2, 4 -二磺基邻苯二酚 (HB₃) 的各种试验涂层以13 mmol / mol Ag 的浓度加到乳剂熔融物中, 加入用增感染料D -I 染色的一些可变物的甲醇溶液。然后, 在40 °C, 将可裂解电子给体化合物S -9 加到乳剂熔融物中, 除了用于制备表X I I I 所示涂层的另加明胶是去离子明胶外, 如实施例I 所述制备涂层和进行测定。

表X I I I 的数据表明, 可裂解电子给体S -9使未染色化学增感Ag C 1 I 立方体乳剂的感光速度增加1.2 X, 当用感兰染料D -I 对乳剂染色时, 观察到365 nm处的感光度稍减, 说明染料的减感作用。当将可裂解电子给体S -9 加到染色乳剂中时, 365 nm感光度增加到稍高于具有电子给体化合物存在的未染色乳剂365 nm感光度, 这些感光速度的增加仅伴随着微量增加的灰雾。这些结果说明通过该化合物使未染色乳剂增感的类似方式中, 这些可裂解电子给体S -9不仅能消除染料的减感作用, 而且也能增加该Ag C 1 I 乳剂内禀感光度。这些数据说明附着于卤化银吸附部分的可裂解电子给体化合物对该Ag C 1 I 立方体乳剂提供了有用的感光速度增加。

表 XIII
硫醚取代的化合物S-9对乳剂C-3的影响

化合物 类型	化合物 的量 (10^{-3} mol/ molAg)	增感染料 的类型	染料的量 (10^{-3} mol /mol Ag)	S ₃₆₅	灰雾
无	无	无	无	100	0.06
S-9	0.02	无	无	118	0.15
无	无	I	0.61	74	0.08
S-9	0.02	I	0.61	129	0.14

实施例1 4

如实施例1 所述, 用化学增感Ag C1 I 乳剂T -1 制备涂层, 无须进一步加料。将涂层样品于氙光中曝光 10^{-3} 秒, 该氙光通过2 . 0 中等密度滤光器、Kodak Wratten滤光器3 5 和3 8 A 滤光器, 0 . 1 秒密度级变化的梯级光楔密度在0 -3 密度单位范围, 这些条件只允许将涂层暴露于兰光, 曝光后, 将一个涂层样品按下述每一方式处理:

A . 无后曝光浴

B . 在 5.4×10^{-4} M NaBr 和 3.0×10^{-6} M S -3 , p
H6 .0 的溶液中, 后曝光浴1 5 分钟, (浴1)

C . 在 5.4×10^{-4} M NaBr 和 1.5×10^{-6} M S -3 , p

H6 .0 的溶液中, 后曝光浴1 5 分钟, (浴2)

涂层经过后曝光浴后进行漂洗, 以除去过量溶液, 使所有涂层在Kodak 快速X - 射线显影剂中 (K R X) 显影6 分钟。以上述灰雾0 . 1 5 单位密度测定对于兰光的相对感光度 S_{blue} 。

表X I V 中的数据显示, 曝光后将可裂解二电子给体S - 3 浸在涂层中, 使感光度比没经过浸泡过程的涂层增加近2 X , 随着浸泡溶液中可裂解电子给体浓度的增加感光速度增加, 这些感光速度的增加伴随着少量或无灰雾的增加。这些数据说明, 曝光后, 将可裂解电子给体加到涂层中能够得到有益的照相速度的效果。

表 XIV

曝光后S-9浸泡涂层中对感光速度和灰雾的作用

处理	溶液中S-9 浓度	S_{blue}	灰雾
A. 无溶液	--	100	0.03
B. 溶液1	$3 \times 10^{-6} M$	151	0.04
C. 溶液2	$1.5 \times 10^{-5} M$	195	0.07

实施例1 5

除在化学增感过程完成时加入羟基苯HB₃以外, 如实施1 0 所述对实施例3 所述的A b B r I 片状乳剂T - 2 进行增感, 然后用该化学增感乳剂制备表X V 所示各种试验涂层, 对表X V 的所有可变物, 在加入任何附加物之前, 将抗灰雾剂和稳定剂四氮杂茛 (T A I) 以1 . 7 5 g / m o l A g 的量加到乳剂中。然后将可裂解二电子给体S - 1 9 , P M T - 3 和P M T - 4 加到乳

剂熔融物中，如实施例10所述涂复熔融物并进行测定。

表XV中的数据表明当将这些可裂解二电子给体化合物加到充分增感的感兰染色乳剂中并以成色剂涂复时，感光速度的增加伴随着灰雾的微量或无增加，含有作为卤化银吸附基团的苯基巯基四唑的可裂解二电子给体PMT-3和PMT-4在比含有作为卤化银吸附基团的环硫醚部分的S-19更低的浓度下得到相同的感光速度增加，PMT-3和PMT-4得到的感光速度增加是比较试验的1.2.-1.5X范围（试验号1）。

表 XV
 硫醚取代的电子给体与感兰AgBrI T-颗粒乳剂
 T-2成色剂结合时对感光速度和灰雾的作用

试验号	化合物 类型	加入化合 物的量 (10^{-6} mol /mol Ag)	照像感光度 S_{WR2B} 灰雾	备注
1	无	-	100 0.07	比较
2	PMT-3	0.045	151 0.07	发明
3	PMT-3	0.14	151 0.08	发明
4	PMT-3	0.45	141 0.07	发明
5	PMT-4	0.14	115 0.06	发明
6	PMT-4	0.45	120 0.07	发明
7	S-19	4.4	115 0.06	发明
8	S-19	8.8	112 0.08	发明

实施例1 6

除在化学增感过程完成时加入羟基苯HB₃以外,如实施例1 0所述对实

施例3所述的AgBrI片状乳剂T-2进行增感,然后用该化学增感剂制备表XVI所示各种试验涂层,对表XV的所有可变物,在加入任何进一步的附加物之前,将抗灰雾剂和稳定剂四氮杂茛(TAI)以1.75g/mol Ag的量加到乳剂中。然后将可裂解二电子给体TU-2和TU-3加到乳剂熔融物中,如实施例10所述涂复熔融物并进行测定。

表XVI中的数据表明在此充分增感乳剂中,具有连接于硫脲吸附基团上的给体部分的这些可裂解电子给体化合物伴随着微量增加的灰雾得到有益的1.2X-1.7X的增感。因为化合物TU-3含有可裂解二电子给体部分并具有比化合物TU-2的更高正性第一氧化势E₁,所以,乳剂TU-3最佳浓度高于TU-2最佳浓度。

图XVI

TU-2和TU-3与感兰AgBrI T-颗粒乳剂和T-2
成色剂结合对感光速度和灰雾的作用

试验号	化合物 类型	加入化合物 的量 (10^{-6} mol /mol Ag)	照像感光度		备注
			S_{WR2B}	灰雾	
1	无	无	100	0.07	比较
2	TU-2	0.45	118	0.08	发明
3	TU-2	1.4	135	0.09	发明
4	TU-2	4.5	159	0.11	发明
5	TU-3	14	145	0.09	发明
6	TU-3	45	155	0.09	发明
7	TU-3	140	166	0.10	发明

参照具体优选实施例详细地描述了本发明，但是，可以理解的是，在本发明构思和范围内能够进行多种修改和改进。