

Naphthothiazolo Carbocyanine 증감색소의 합성

김 영 찬

한국화학연구소 영상재료실

The Synthesis of Naphthothiazolo Carbocyanine Dye

Kim, Yeoung-Chan

*Photographic Chemistry Research Lab., Korea Research Institute of Chemical
Technology, P.O. BOX 107, Yusung, Taejeon, 305~606, Korea*

(Received March, 12, 1996)

ABSTRACT

In this study, sensitizing dye was prepared by the reaction of 2-methyl-3-sulfopropyl-4,5-naphthothiazolium(inner salt) with triethyl orthoformate in the presence of triethylamine.

The product was identified by using various analytical tools such as Elemental analyzer, IR spectrophotometer, UV-Vis spectrophotometer, ¹H-NMR spectrometer, TGA and DSC.

Therefore, it was concluded that naphthothiazolo carbocyanine dye can be used as red-sensitizing dye for the spectral sensitization of photographic emulsion.

I. 서 론

오늘날 우리들의 문화생활은 사진산업의 발달로 인간활동의 모든 영역(인쇄, 신문, 광고, 사진, 영화, 방송, 교육, 복사기, 천문관측, 의료, 항공촬영)에서 화상정보의 기록에 이용되고 있으며, 고감도, 고화질의 기록법으로서 현재 타의 추종을 불허하고 있는 위치에 있다.

시아닌계 증감색소는 현저한 증감성질을 가지며, 은염사진화학에 큰 역할을 한다. 최근 다양한 시아닌들에 대한 연구가 활발히 진행되어 thiazole, selenazole 또는 oxazole 색소들은 고감도의 정색성유제(orthochromatic emulsion)와 전정색성유제(panchromatic emulsion)에 산업적으로 이용되고 있다.

일반적으로 시아닌계 증감색소는 합질소복소환과 복소환 사이를 공액 메틴사슬로 연결한 색소이며, 이 색소는 합질소복소환이 조색단이고, 공액 메틴사슬이 발색단이 된다. 그러므로 조색단의 종류와 발색단인 공액 메틴사슬의 수 및 이들 조색단과 발색단에 다양한 치환기를 도입하면 수 많은 종류의 증감색소를 합성할 수 있다.

할로젠화는 감광재료의 분광감도를 증가시키기 위하여 여러 종류의 방법이 이용되고 있으며, 그 중에서도 증감제에 의해 할로젠화는 자체를 증감하는 방법은 중요한 기술 중의 하나이다.

유제 중에 존재하는 순수한 은염들은 자외선이나 청색광의 단파장관에만 감광되며, 녹색광이상 황색광이나 적색광에 대한 감광성은 사실상 없다. 따라서 청색광만을 흡수하는 사진감광재료인 할로젠화은은 사진

을 촬영할 때 녹색광이나 적색광을 흡수하지 않아 음양의 그늘진 곳은 선명한 화상이 나타나지 않는다. 이와 같이 부족한 파장을 흡수하기 위해 녹색이나 적색색소를 사진 유제에 첨가하여 광의 영역을 완전히 흡수하게 하여 할로겐화는 고유의 분광감도를 보다 장파장까지 이동시키기 위해 분광 증감색소가 필요하게 된다.^{1, 2)}

사진유제에 첨가된 감광색소는 전가시광 영역을 완전히 흡수하므로 자연의 피사체를 재현할 수 있으며, 삼층으로 도포된 천연색 사진에서 청색, 녹색, 적색의 파장을 흡수할 수 있어 천연색 사진에 지대한 공헌을 하게 되었다.

이에 대해서는 이미 1873년 Vogel에 의하여 그 바탕이 이루어졌던 것이다.^{3, 4)} 그는 antihalation을 위하여 콜로디온 건판에 적색색소인 coralline을 첨가하였을 때 녹색광에서 높은 감도가 있음을 알게 되어 색체에 의한 증감을 제시했으나 당시엔 받아들여지지 않았던 것이다. 그러나 1876년 Water-House가 최초의 실용적인 증감색소인 eosin을 발견함으로써 서서히 증명되기 시작했고, 이로서 분광증감색소에 의하여 장파장에 대한 감도를 갖는 사진유제제조가 가능하게 된 것이다.

시아닌계 증감색소들 중 함질소복소환의 종류 및 공액 메탄사슬 수에 따른 분광영역과 흡수최대값을 T-

able 1에 표시하였다.

시아닌계 증감색소의 공액 메탄사슬 길이가 길어질수록 장파장으로 이동하며, 공액 메탄사슬 길이는 중요한 분광증감의 요인이 된다. 또한 사슬의 양측 끝에 있는 구조도 색소의 광 흡수에 있어 중요한 역할을 한다.

분광증감제는 화학적으로 대단히 순수해야 하며 아주 적은 양의 불순물이 함유되어도 증감효율이 떨어지며 증감영역과 증감극대의 위치가 현저하게 변화된다. 일반적으로 증감색소는 대단히 낮은 농도에서 사용되며 일반적으로 사용되는 유기용매로서는 메틸알콜, 에틸알콜 또는 아세톤 등이다.

비교적 대칭성이 좋은 색소에서는, 공액 메탄사슬이 1개 증가할 때마다 흡수극대는 약 100nm씩 장파장으로 이동한다.⁵⁾

이상에서 밝혀진 것처럼 원하는 파장으로 감광극대를 시키기 위한 시아닌색소의 분자설계는 공액 메탄사슬의 수 및 함질소복소환핵의 선택이 가장 중요한 요소이다.

현재 국내 사정상 감광재료를 거의 수입에 의존하고 있는 실정이며, 미국, 일본, 독일 등의 사진회사에서 감광재료에 대한 기술 공개를 전혀 하지 않고 있어 최근 코닥, 후지회사에서 많은 관심을 가지고 연구가 진행되고 있는 천연색 사진 유제 증감제로서 naphthot-

Table 1. Spectral sensitization region and absorption maximum by cyanine dyes

Class	Heterocyclic ring	Sensitization region	Absorption maximum(nm)
Pentacarbocyanine	Quinoline	Infrared	1080
Tetracarbocyanine	Quinoline	Infrared	940
Tricarbocyanine	Quinoline	Infrared	800
Dicarbocyanine	Quinoline	Infrared	710
Carbocyanine	Quinoline	Red	610
Benzothiacarbocyanine	β -naphthothiazole	Orange-red	600
Selenacarbocyanine	Benzoselenazole	Orange	570
Thiacarbocyanine	Bezothiazole	Yellow	560
Indocarbocyanine	Indoline	Yellow-green	550
Benzimidocarbocyanine	Benzimidazole	Green	500
Oxcarbocyanine	Benzoxazole	Blue-green	485
Thiazolinocarbocyanine	Thiazoline	Blue	440

hiazolo carbocyanine 계통의 증감색소를 선택하여 그에 따른 기능기를 붙여서 사진유제 증감제로서 사용할 수 있는 증감색소를 합성하는데 그 목적이 있다.

II. 실험방법

1. 시 약

본 연구에서 증감색소의 합성 및 분석에 사용한 시약들은 Table 2와 같다.

2. 분석 기기

생성물의 확인 및 분석을 위한 기기로서 IR spectrum은 Shimadzu IR-435 spectrophotometer를 사용하여 KBr disk법으로, UV spectrum은 Shimadzu UV-265 spectrophotometer를 사용하여 메탄올용액에서 얻었다.

또한, 원소분석에는 Perkin-Elmer 240C Elemental analyzer를 사용하였으며, 질량분석은 Xenon에서 3kV로 작동시킨 Ion Tech FAB Gun으로 장치된 MS-DX303 Mass spectrometer를 사용하여 Glycerol과 Trifluoroacetic Acid 혼합물에 생성물을

녹인 후 Positive Ion FAB spectrum을 15sec의 scan rate로서 $m/z=20$ 에서 $m/z=1,000$ 범위까지 측정하였다.

$^1\text{H-NMR}$ 분석은 Bruker AMX 300MHz를 사용하여 DMSO- d_6 용매 하에서 측정하였다. 그리고 열중량분석(Thermal Gravitational Analysis: TGA)과 시차주사열량분석(Differential Scanning Calorimeter: DSC)은 Du-pont Model 951과 Du-pont Model 910을 사용하였다.

3. 3,3'-Bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt의 합성

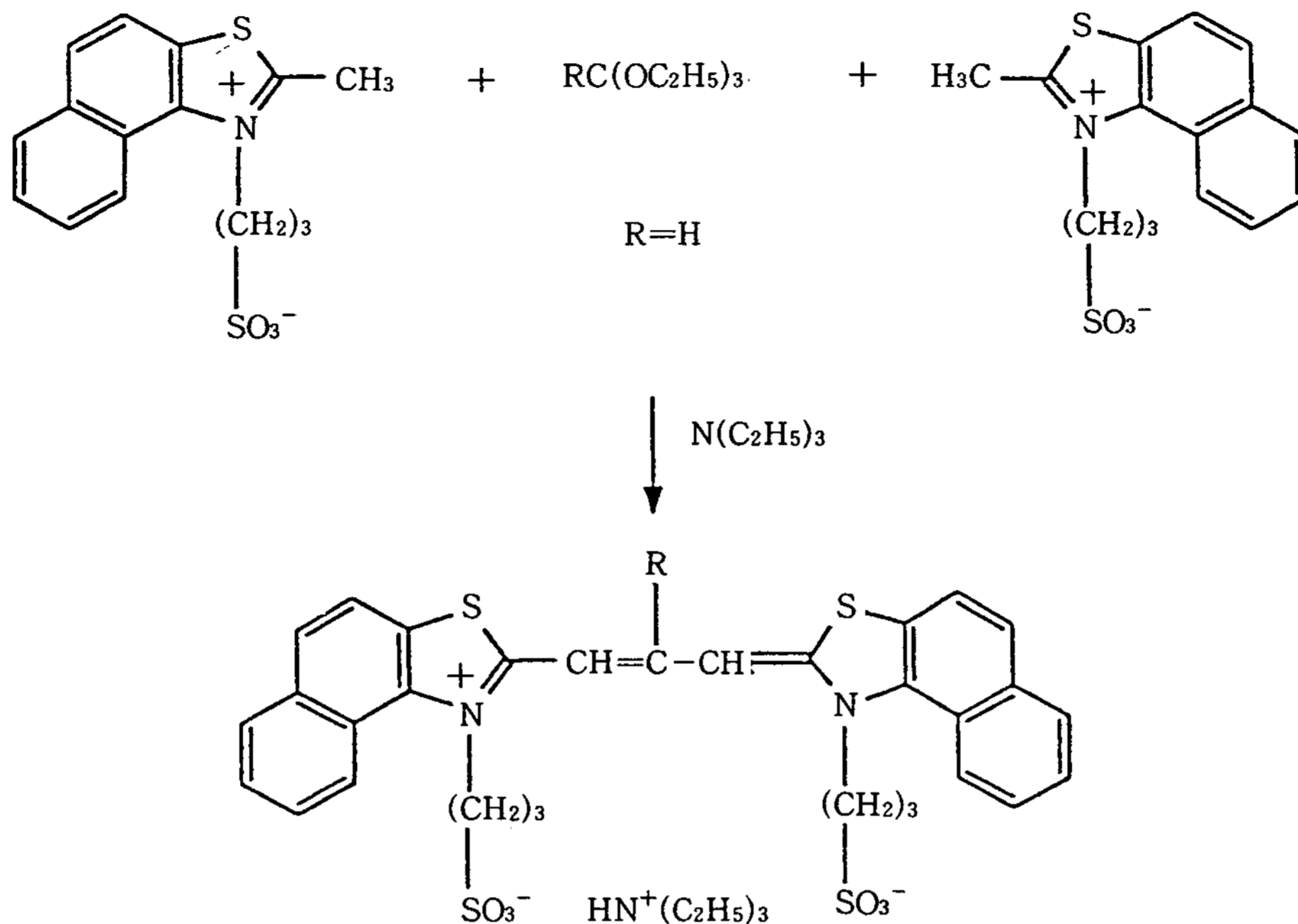
증감색소의 합성에는 naphthothiazolo carbocyanine계 화합물을 선택하였으며, 합성도표를 Scheme 1에 나타내었다.

500mL 3구 플라스크에 2-methyl-3-sulfopropyl-4,5-naphthothiazolium(inner salt) 0.002mol (0.6428g)을 넣고 m-cresol 4mL를 넣어 약 5분간 교반시키면서 녹인다.

이 용액에 triethyl orthoformate 0.003mol(0.4537

Table 2. Reagents

Reagents	Grades	Supplier
2-methyl-3-sulfopropyl-4,5-naphthothiazolium(Inner salt)	99%	H. W. Sands Corp.
Triethyl orthoformate	G. R	Tokyo Chemicals Industry Co., Ltd.
Triethyl amine	G. R	Tokyo Chemicals Industry Co., Ltd.
m-cresol	G. R	Tokyo Chemicals Industry Co., Ltd.
Methanol	E. P	Samchun Pure Chemical Industries Ltd.
Diethyl ether	E. P	Samchun Pure Chemical Industries Ltd.
Chloroform	E. P	Samchun Pure Chemical Industries Ltd.
Acetone	E. P	Samchun Pure Chemical Industries Ltd.
DMSO- d_6	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Trifluoroacetic acid	99.9%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Glycerol	99.9%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Silicone oil	.	Shin-Etsu Silicone Korea Co., Ltd.
Silica gel 60(0.015~0.04mm)	.	Merck(for Column Chromatography)
Sea send(30~50mesh)	First	昭和化學株式會社(Japan)
TLC plate	.	Aldrich Chemical Company, Inc.



Scheme 1. Synthesis of 3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

g)과 triethyl amine 0.004mol(0.4088g)을 첨가한 후 환류냉각기를 장치하여 실리콘오일베이스를 사용하여 반응온도 120°C에서 1시간 동안 반응시켰다.^{6, 7-10)}

반응물의 반응종결은 얇은 막 크로마토그래피로 확인하였으며, 이때 전개용매는 클로로포름과 메탄올의 부피비가 3:1인 혼합용매를 사용하였다. 반응이 끝난 반응물은 정제를 위하여 실온에서 냉각시킨 후 메탄올 20mL를 넣어 녹인 다음 에테르 100mL를 첨가해 실온에서 침전시킨다.

이러한 과정을 5회 반복한 후 침전물을 소량의 메탄올에 녹여 칼럼크로마토그래피를 이용 클로로포름과 메탄올 부피 비를 6:1~2:1까지 변화시키면서 분리한 후 각각의 여액시료를 얇은 막 크로마토그래피 및 UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 확인하고, 증발기로 여액을 증발시킨 후 소량의 메탄올에 증감색소를 녹여 최종적으로 메탄올/아세톤/트리에틸아민의 혼합물로부터 결정화시켰으며, 진공건조하여 녹색의 증감색소를 얻었다. 이와 같이 생성된 색소는 IR spectrophotometer, UV-Vis spectrophotometer,

Elemental analyzer, Mass spectrometer, ¹H-NMR spectrometer, TGA 및 DSC 등으로 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

- 3,3'-Bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt의 분석 결과

3,3'-Bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt의 원소분석 결과와 수율은 Table 3에, IR spectrum, UV-Vis spectrum, Mass spectrum, ¹H-NMR spectrum, TGA 및 DSC는 Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 및 Fig. 6에 각각 나타내었다.

생성물의 IR spectrum은 Fig. 1에서 N-H 신축진동이 3441cm⁻¹, -CH₃ 신축진동이 2961cm⁻¹, 공액사슬의 -CH=CH- 신축진동이 1639cm⁻¹, naphthothiazole의 C=N- 신축진동이 각각 1556cm⁻¹, 1491

cm^{-1} , 술폰산의 $\text{S}=\text{O}$ 신축진동이 1396cm^{-1} , 1205cm^{-1} , 1048cm^{-1} 로 나타나 목적인 생성물임을 확인할 수 있었다.

UV-Vis spectrophotometer에 의한 분석결과는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 메탄올 용매에서 생성물의 흡수최대피크값이 599nm 였다. 그리고 Fig. 3은 Mass spectrometer를 사용하여 얻은 Positive Ion FAB spectrum으로 분석치는 $M+1=754$ 로 확인되

어 이론치 $M^+=753.2035$ 와 일치하는 것으로 보아 목적인 생성물임을 확인할 수 있었다. 또한, $0.03\%(V/V)$ TMS가 함유된 $\text{DMSO}-d_6$ 용매에 녹여 확인한 $^1\text{H-NMR}$ spectrum은 Fig. 4와 같다. 즉, Triethyl ammonium salt에 붙은 CH_3 기 및 CH_2 기가 각각 1.15ppm 에 삼중피크, 3.12ppm 에서 다중피크로 나타났고, sulfopropyl기에 붙은 CH_2 의 3개기는 각각 2.40ppm , 2.82ppm , 4.83ppm 에서 단일피크가 확인되

Table 3. Yield and elemental analysis of 3,3'-Bis(3-Sulfopropyl)-4,5,4',5'-Naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt

Product	Yield(%)	Elemental analysis:found(cal.)		
		C	H	N
3,3'-Bis(3-Sulfopropyl)-4,5,4',5'-Naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt	71.62	58.59 (58.94)	5.71 (5.75)	5.55 (5.57)

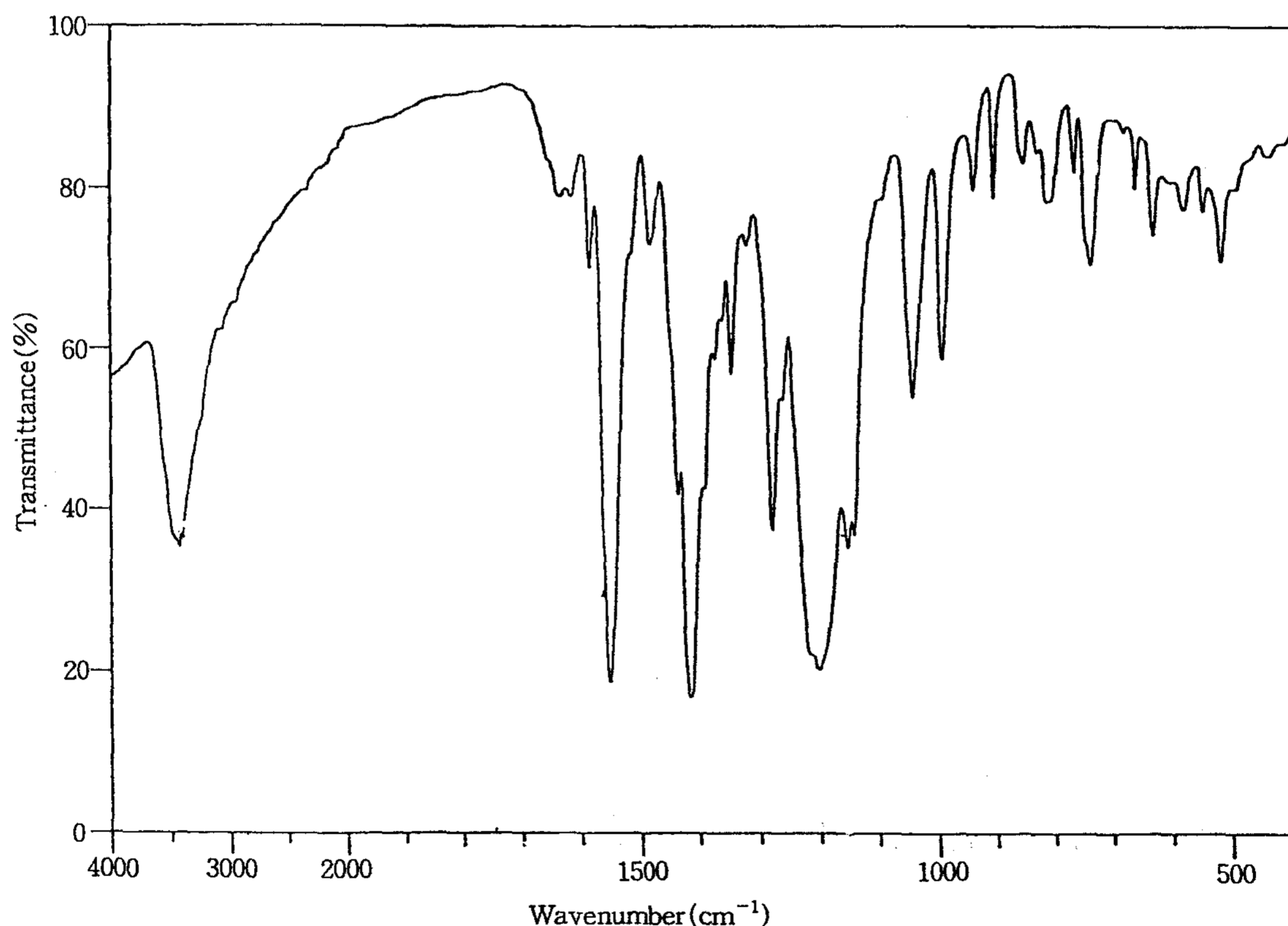


Fig. 1. IR spectrum of 3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

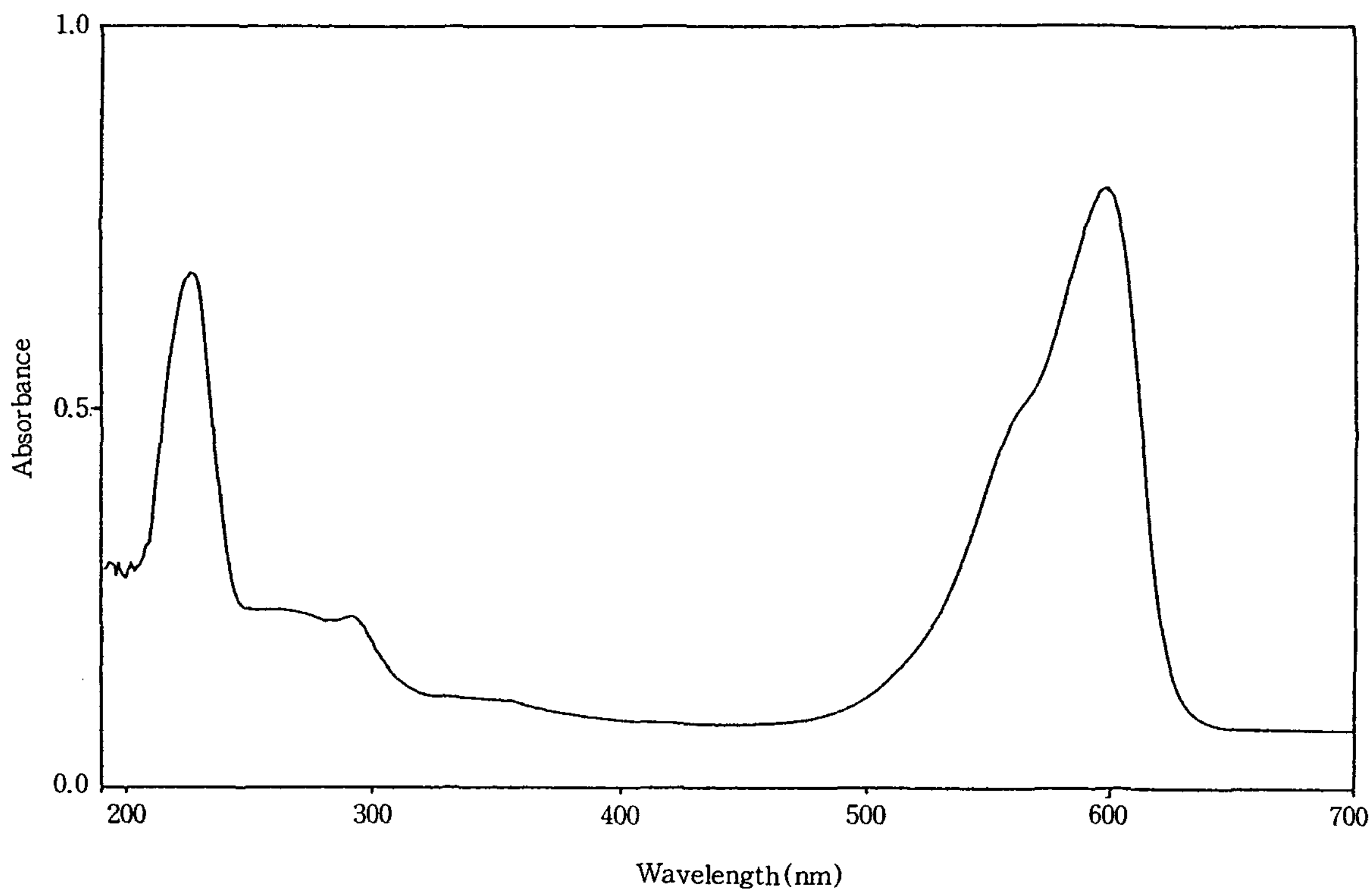


Fig. 2. UV spectrum of 3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

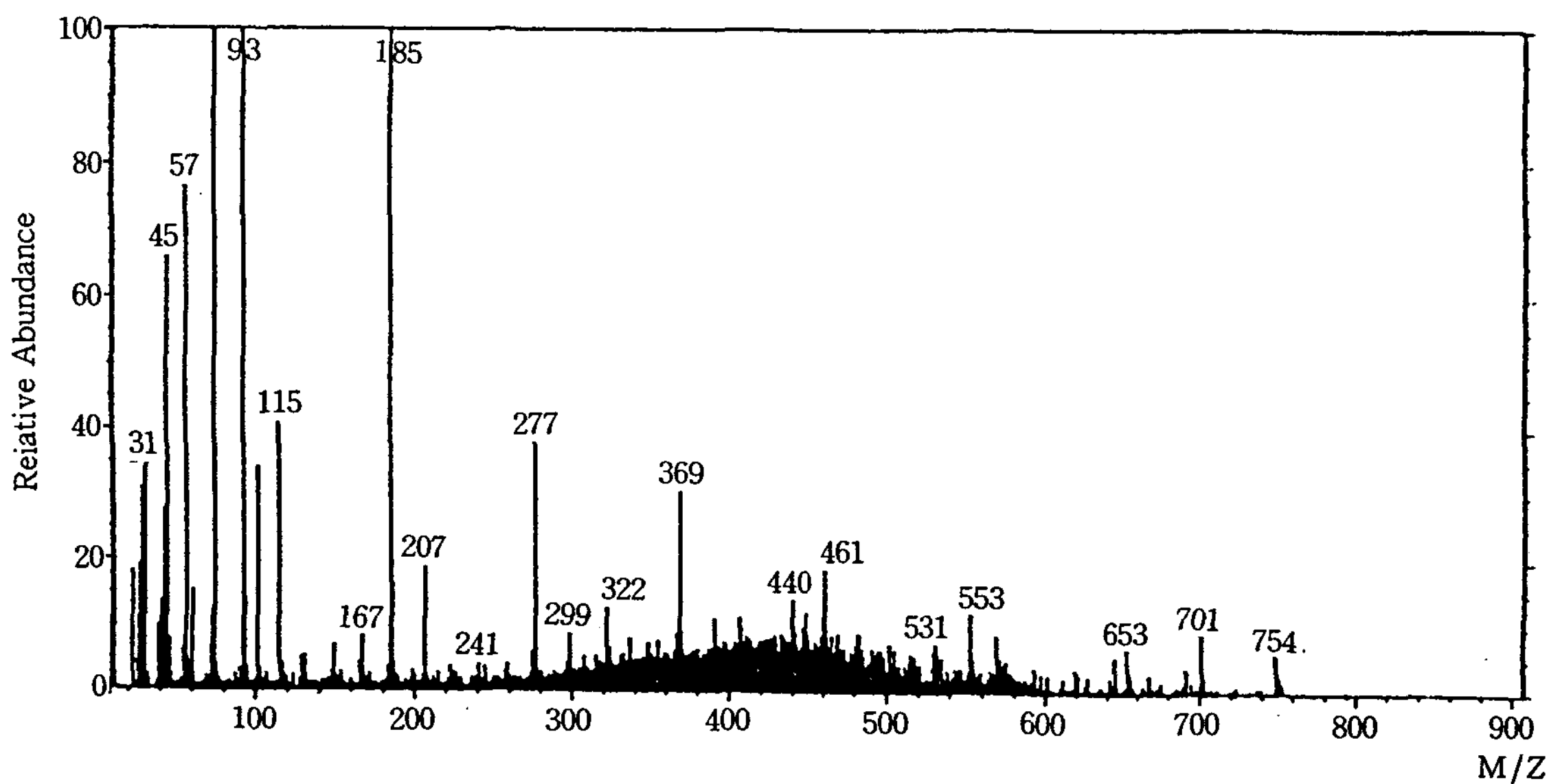


Fig. 3. Positive FAB spectrum of 3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

었으며, -CH=CH- 이중결합에 붙은 CH의 2개기에 서는 각각 6.76ppm, 8.41ppm에서 피이크가 나타났 으며, triethyl ammonium salt에 붙은 N⁺H는 8.98 ppm에서 미약한 피이크가 나타나 목적인 생성물임을 확인하였다.^{6, 11)}

TGA에 의하여 열중량분석결과는 생성물의 초기분 해온도가 234°C였으며, 497°C에서 거의 분해가 종료 되었으며, DSC에 의한 시차주사열량분석결과는 생성 물의 분해온도가 294°C로 관찰되었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 사진화학분야에 사용할 수 있는 증감 색소를 합성하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증감색소 합성을 위하여 triethyl amine 존재하 에 2-methyl-3-sulfopropyl-4,5-naphthothiazoli um(inner salt)와 triethyl orthoformate를 반응시 켜 증감색소를 합성하였다. 합성한 증감색소는 IR spectrophotometer, UV-Vis spectrophotometer, Elemental analyzer, Mass spectrometer, ¹H-NMR spectrometer, TGA 및 DSC로 분석한 결과 목적인 증감색소임을 확인하였다.

2. 증감색소의 수득율은 71.62%였다.

3. UV-Vis spectrophotometer에 의한 분석결과 는 메탄올 용매에서 생성물의 흡수최대 피이크값이 599nm였고, 이는 naphthothiazolo carbocyanine계 의 전형적인 흡수최대 피이크값인 600nm와 거의 일 치하므로 사진유제의 적감유제층에 사용될 수 있다.

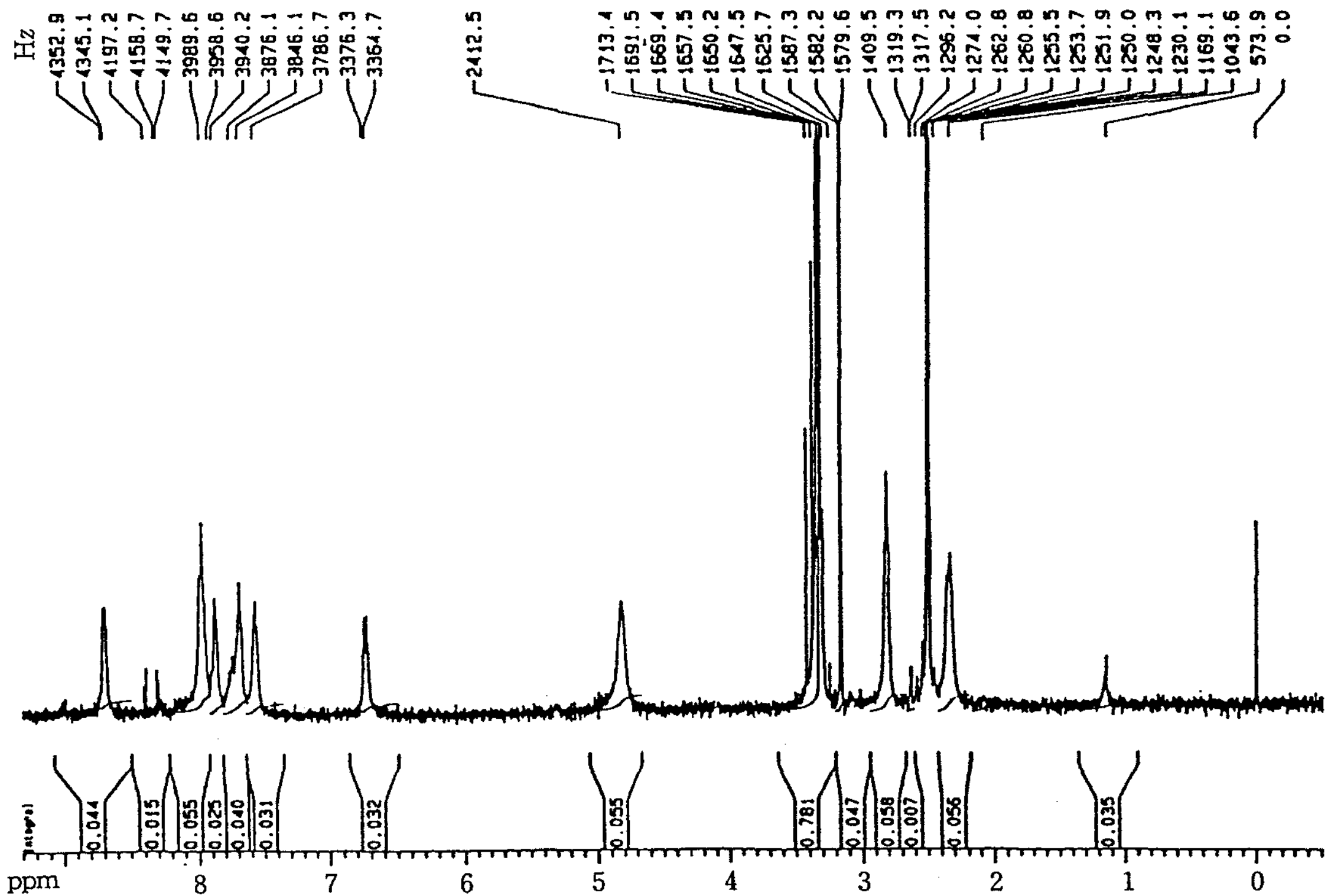


Fig. 4. ¹H-NMR spectrum of 3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

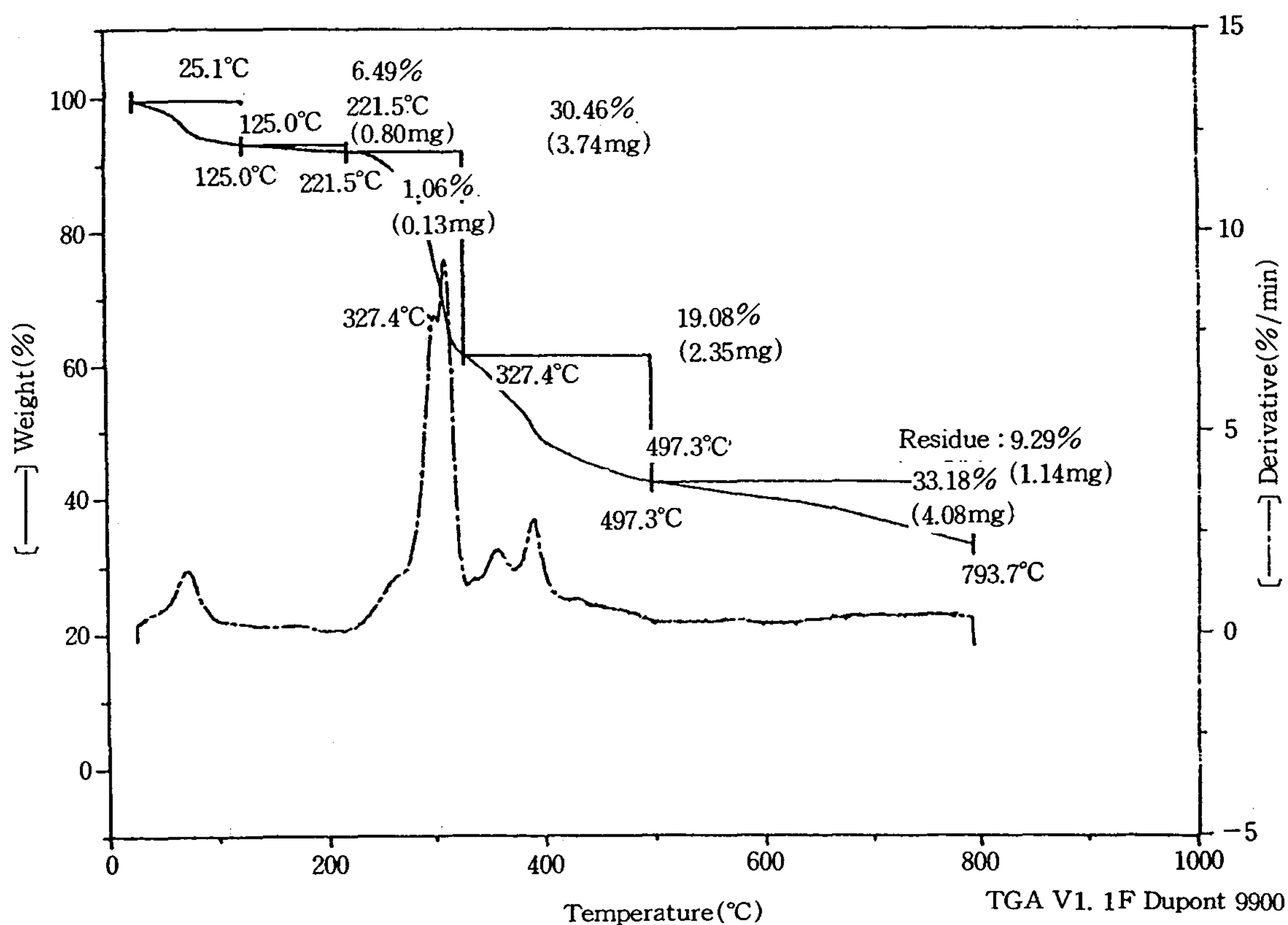


Fig. 5. TGA thermogram of 3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

문헌

1. 金榮燐 : 弘益大學校 大學院 博士學位 請求論文, 10(1995).
2. 井上英一 : 寫真工學의基礎(非銀鹽寫真編), 코로나社, 39(1982).
3. Pierre Glafkides : Photographic Chemistry, Fountain Press(London), Vol. 2, 729(1960).
4. T. H. James : *J. Imaging Sci.*, 29, 45(1985).
5. 安弘國 : 寫真化學, 法經出版社, 155(1985).
6. Xiang-feng Zhou, H. J. Geise, Bi-xian Peng, Zen-xing Li, Min Yan, R. Dommissie, R. Car-

- leer : *J. Imaging Sci. Technol.*, 38, 18(1994).
7. Leslie G. S. Brooker : U. S. Pat., 1,939,201 (1933).
8. Leslie G. S. Brooker, Frank, L. White : *J. Chem. Soc.*, 57, 547(1935).
9. L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, C. P. Smyth, G. L. Lewis : *J. Chem. Soc.*, 62, 1116(1940).
10. F. M. Hamer : *The Cyanine Dyes and Related Compounds*, Wiley Interscience, Publication New York, 299(1964).
11. Li Qun, Pen Bi-xian : *IS & T's 47th Annual Conference/ICPS*, 318(1994).

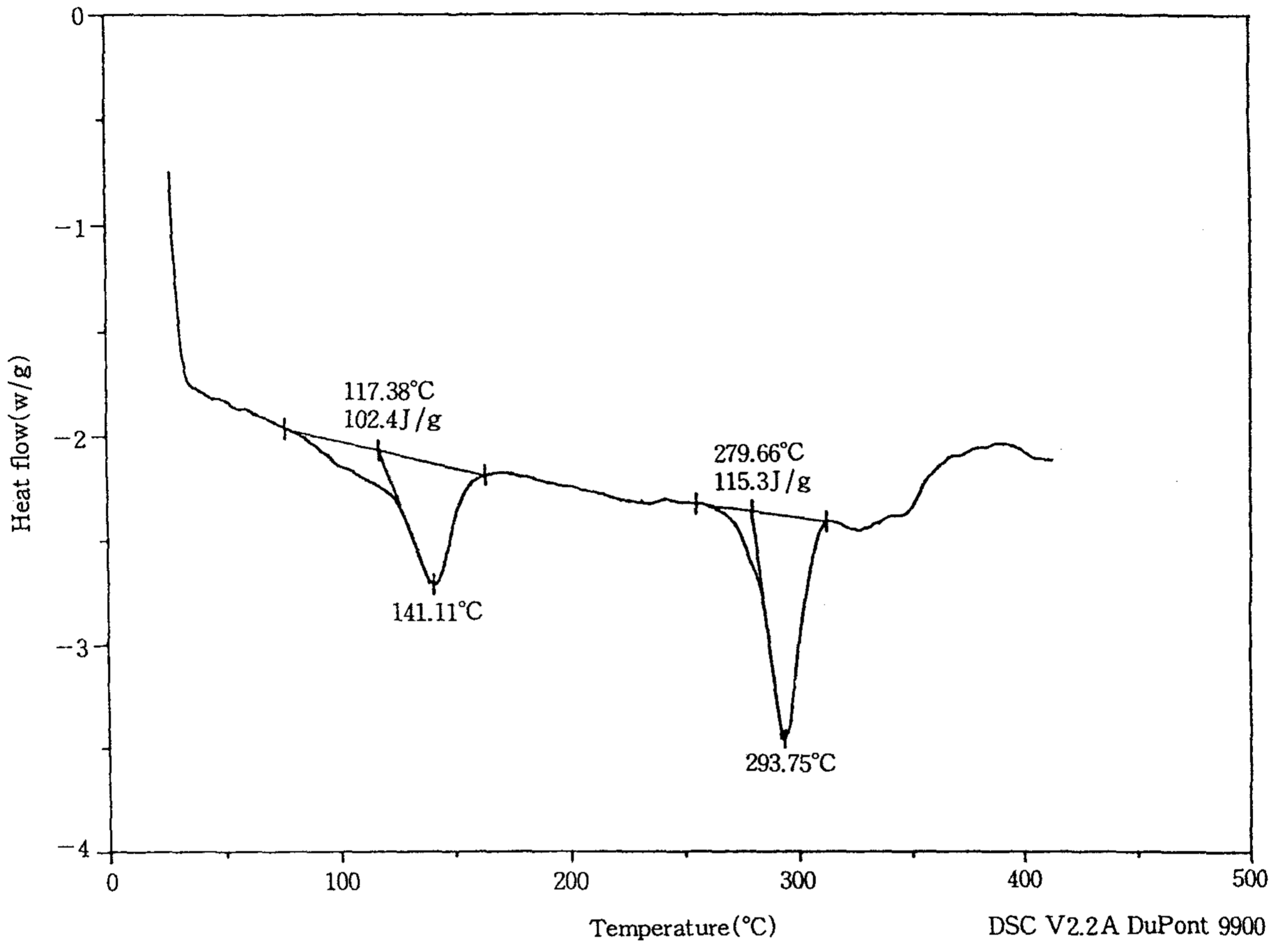


Fig. 6. DSC thermogram of 3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.