

〈研究論文(學術)〉

## 3,3'-Diethyl-9-Methyl-Thiacarbocyanine 색소 2분자 회합체의 해리평형

김성훈 · 김재홍 · 송경현\* · 임용진

경북대학교 공과대학 염색공학과 · \*배재대학교 의류학과  
(1993년 8월 27일 접수)

## Dissociation Equilibrium of Dimeric Association of 3,3'-Diethyl-9-Methyl-Thiacarbocyanine Dye

Sung Hoon Kim , Jae Hong Kim, Kyong Hun Song\* and Yong Jin Lim

*Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering Kyung Pook National University,  
Taegu, 702-701, Korea*

*\*Department of Clothing and Textile, Pai Chai University,  
Taejon, 302-735, Korea*

(Received August 27, 1993)

**Abstract**—Dissociation constants and heat of dissociation of dimers of 3, 3'-diethyl-thiacarbocyanine dye(Dye 2) have been studied. At 10~40°C, absorption spectra of 2 vol% aqueous ethanol solutions of Dye 2 showed monomer and dimer bands. From the temperature dependence of monomer absorbance, dissociation constants  $K$  and  $\Delta H$  were estimated to be 6.2(10°C)-10.6(40°C) mon/ $\ell$  and 3kcal/mol, respectively. These  $K$  values are about one half of those for 3,3'-diethyl-2,2'-cyanine dye with one methine carbon, indicating a higher dimer stability than that of 3,3'-diethyl-2,2'-cyanine dye.

### 1. 서 론

은염사진 감광재료는 가장 오래된 광기능 재료이며 여기에 여러가지 기능을 부여해 주기 위해 색소가 사용된다. 감광 물질인 할로겐화은(AgX) 결정의 감광 파장 영역은 자외영역이므로 이를 사진 감광재료로 사용하기 위해서는 증감색소를 사용해 가시부 전 영역에 대해 감응하도록 해야 된다. 오래전부터 시아닌 색소(cyanine dye)는 할로겐화은의 감광 파장 영역을 넓히는 분광 증감에 사용되어 왔으며 사진 유제중에 시아닌 색소를 첨가함으로써 분광 증감 효과를 얻을 수 있다.<sup>1)</sup> 증감색소로 많이 사용되고 있는 몇몇 시아닌 색소의 구조와 증감 스펙트라를 Fig. 1에 나타냈다.

색소 1은 최대 증감 파장이 450nm이며 색소 2는 535, 575nm에 최대 증감 파장을 가진다. 색소 중앙부에 공역을 연장시킨 색소 3의 경우에는 700nm에 최대 증감 파장을 나타낸다. 이와같이 다양한 증감색소가 개발되어 있으므로 이를 적절히 배합시켜 사용함으로써 전 가시영역에 감응하는 사진 재료를 얻을 수 있다. 유제중에 첨가된 증감색소는 할로겐화은의 표면에 회합체 상태로 흡착하게 되며 회합상태가 되면 색소 단량체와는 다른 흡수 스펙트라를 나타내게 된다.<sup>2)</sup> 일반적으로 2분자 이상의 회합에 의해 이량체, 삼량체를 형성하게 되면 단량체의 흡수대에 비해 장파장측에 흡수대가 이동한다고 알려져 있다. 또한 발견자 Jelly의 이름을 딴 J회합체<sup>3)</sup>를 형성하게 되면 단량체 흡수에 비해

장파장측에 날카로운 흡수대를 나타내며 특히 시아닌계 색소의 J회합체에 관해서는 많은 연구가 되어 있으며 응용면에 있어서는 photochromic spiropyran계 색소의 J회합체를 이용한 광다중 기록 방식이 제안되어 있다.<sup>4)</sup> 색소 회합체는 여러 방면에 이용되고 있으나 회합에 관한 열역학 자료에 관해서는 거의 연구된 자료가 없는 실정이다. 본 연구에서는 증감색소로 사용되고 있는 시아닌 증감색소 2를 사용해 용액중에서 단량체와 이량체가 존재하는 조건하의 흡수 스펙트라로부터 온도의존성, 이량체의 해리정수, 해리열 및 해리자유에너지를 구하여 회합 거동을 조사했다.

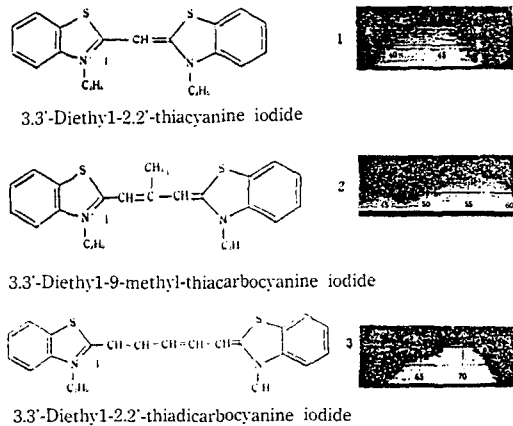


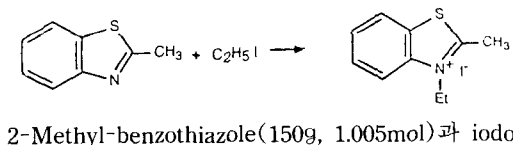
Fig. 1. Sensitizing Dyes.

## 2. 실험

### 2.1 측정방법

본 실험에서 용매는 2%의 에탄올 수용액을 사용했으며 시아닌 색소의 농도는 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 × 10<sup>-5</sup> mol/l 범위에서 측정했다. 제조한 각각의 색소 용액은 10, 20, 30, 40℃의 온도 범위에서 Shimadzu U.V-2100 Spectrophotometer로써 흡광도 변화를 측정했다.

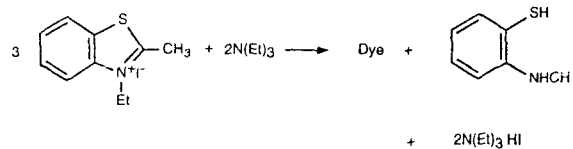
### 2.2 1-Methyl-benzothiazole ethiodide의 합성<sup>5)</sup>



ethane(134.45g, 0.862mol)의 혼합물을 glass autoclave 내에서 4시간 환류시켜 생성된 고체를 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>로 세척, 건조하여 흰 결정을 얻었다. 수율 : 95%, mp : 188℃.

### 2.3 3,3'-Diethyl-9-methyl-thiacarbocyanine 색소(2)의 합성<sup>6)</sup>

1-Methyl benzothiazole ethiodide(9.15g, 30 mmol)을 pyridine 30cc에 녹인 후 triethylamine(3.03g, 30mmol)을 첨가해 1.5시간 환류시키면 결정이 석출된다. Ethyl ether를 첨가해 충분히 결정을 석출시킨 후 여과하여 더운 물, 아세톤의 순으로 수회 세척하여 건조시킨 뒤 메탄올로 재결정하면 구리빛 결정이 얻어진다. 수율 : 51%, mp : 276℃.



## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 시아닌 색소의 용액상의 흡수 스펙트라

시간에 따른 2% 에탄올 수용액 내에서 색소의 흡수 스펙트라 변화를 Fig. 2에 나타냈다. 색소의 에탄올 용액을 제조한 후 약 50시간 이상이 경과하면 흡광도가 거의 0에 가깝게 감소하는 것으로 보아 가수분해에 의해 발색계가 파괴된다고 생각된다. 또한 100% 알콜 용액인 경우는 시간 경과에

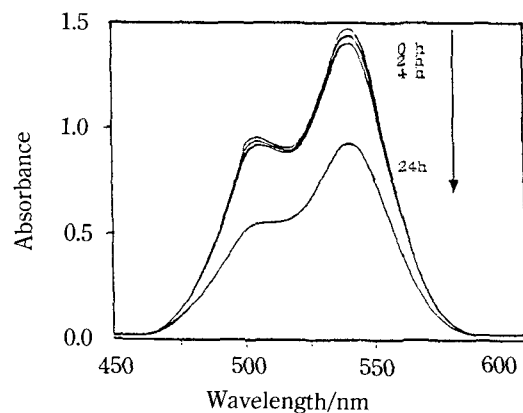


Fig. 2. Absorption spectra of 1.5 × 10<sup>-5</sup> mol/l dye 2 in 2% EtOH solutions.

따른 흡광도의 변화는 관찰되지 않았다. Fig. 2에서와 같이 제조한 뒤 몇 시간 후까지는 흡광도의 변화가 거의 없으므로 본 실험에서는 색소의 2~12% 알콜 수용액을 제조한 즉시 측정하였으므로 측정중 감소되는 흡광도는 무시할 수 있다고 생각된다.

Fig. 3은  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/l의 색소용액(2% 알콜 수용액)을 10°C에서 40°C까지 변화시켰을 때의 흡수 스펙트라의 변화이다. 540.0nm의 흡수 피이크가 색소 단량체에 의한 것(M-band)이며 504.1nm의 흡수 피이크가 색소 이량체(D-band)에 의한 흡수대이다. 실험조건에서는 M-band와 D-band만이 관찰되었으며 고차 회합체인 H-band와 J 회합체에 의한 흡수는 관찰되지 않았다.

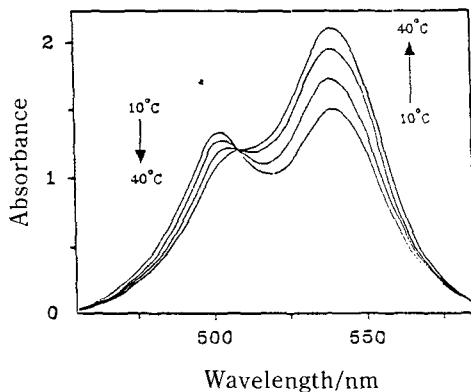


Fig. 3. Temperature dependence of absorption spectrum of  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/l dye solutions.

510nm 부근에 등흡수점(isobestic point)이 나타나며 온도의 상승에 따라 이량체가 해리하며 색소 단량체의 농도가 증가하는 평형 관계가 존재한다는 것을 알 수 있다.

### 3.2 색소 이량체의 해리 평형

단량체와 이량체의 흡수대를 각각의 성분으로 분리하는 방법은 West와 Pearce<sup>7)</sup>에 의해 잘 알려져 있으나 본 실험에서는 Harris<sup>8)</sup>와 Matsuura<sup>9)</sup>에 의해 알려진 방법을 택했다. 이 방법은 단량체와 흡수대의 흡광도 즉 농도 의존성만으로서 해리 정수 K와 단량체의 몰흡광계수  $\epsilon$ 를 동시에 구함으로써 해리 평형을 해석할 수 있다. 색소 단량체와

이량체의 평형은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$(\text{Dye})_2 \rightleftharpoons 2(\text{Dye}) \quad (1)$$

$$K = \frac{2m^2}{(c-m)} \quad (2)$$

$$A = \epsilon m l \quad (3)$$

$$A = (K\epsilon^2 l^2 / 2)(c/A) - K\epsilon l / 2 \quad (4)$$

용액 중의 색소의 전 농도를 c, 단량체의 농도를 m이라면 해리 정수는 식 (2)로 나타내어진다. 단량체 흡수대의 흡광도 A는 단량체의 몰 흡광계수와 광경로 l로부터 식 (3)의 Lambert-Beer법으로 나타내어진다. 식 (2)와 식 (3)으로부터 식 (4)의 관계가 얻어지면 A를 c/A에 대해 플롯하여 직선관계가 성립한다면 그 기울기는  $K\epsilon^2 l^2 / 2$ , 절편이  $K\epsilon l / 2$ 가 되므로 연립방정식을 풀면 K,  $\epsilon$  값을 구할 수 있다. 식 (3), 식 (4)는 단량체 흡수대에 이량체 흡수의 기여가 전혀 없을 때 성립하지만 실제 D-band의 shoulder가 단량체의 흡수대와 약간은 겹쳐질 것이므로 엄밀하게는 실험 조건이 식 (3), 식 (4)에 적합하지 않다. 편의상 본 실험에서는 단량체의 최대흡수파장인 540.0nm의 흡광도 변화를 그대로 사용하지만 이렇게 하기 위해서 540.0nm에 있어서 이량체 흡광도의 기여가 무시될 수 있을 정도로 작아야 한다. 이러한 조건으로서 이량체의 최대흡수파장 504.1nm 부근의 흡광도가 단량체의 최대흡수파장인 540.0nm 부근의 흡광도보다 작은 범위를 택해서 K,  $\epsilon$ 를 구했다. 10°, 20°, 30°, 40°C, 각 온도에 있어서 4종의 각각 다른 농도의 색소 용액의 흡수 스펙트라를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4의 각 흡수 스펙트라에 있어서 단량체의 최대흡수파장인 540.0nm의 흡광도를 식 (4)에 대입시켜 A와 c/A의 관계를 플롯 한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 각 온

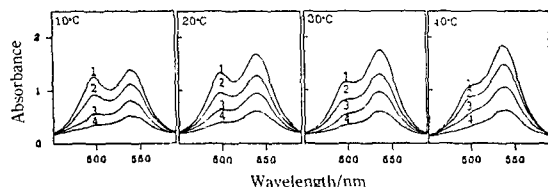


Fig. 4. Absorption spectra of Dye 2 solutions of various concentrations at 10, 20, 30 and 40°C (in 2% EtOH solutions).

도에 있어서 모두 직선관계를 나타내므로 이 해석 방법의 타당성을 나타내고 있다. Fig. 5에서 구한 색소의 몰흡광계수  $\epsilon$ 과 이량체의 해리정수  $K$ 를 Table 1에 나타냈다.

1 :  $2.0 \times 10^{-5} \text{mon}/\ell$ , 2 :  $1.5 \times 10^{-5} \text{mon}/\ell$ ,  
3 :  $1.0 \times 10^{-5} \text{mol}/\ell$ , 4 :  $0.5 \times 10^{-5} \text{mol}/\ell$ .

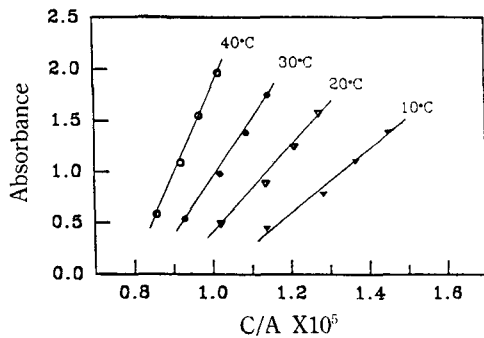


Fig. 5. Plots of A vs. c/A to obtain  $\epsilon$  and K.

Table 1. Molar absorption coefficients( $\epsilon$ ) and dimer dissociation constants(K) of Dye 2

Temp (°C)	$10^{-5}\epsilon$ (mol/ $\ell$ cm <sup>-1</sup> )	$10^5 K$ (mol/ $\ell$ )
10	0.99	6.2
20	1.09	7.3
30	1.19	8.2
40	1.27	10.6

Table 2. Dimer dissociation constants(K), enthalpies( $\Delta H$ ) and free energies( $\Delta G$ ) of cyanine dyes

Dye	R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub>	meso <sup>a)</sup>	Counterion	Solvent	Temp(°C)	K	$\Delta H$	$\Delta G$	Ref
Thia	Et	H	EtOSO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	22	13	-	-	7
Thiacarbo	Et	CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	2% EtOH	10~40	6~10	3	5.5~5.7	Present work
Thiadi	Et	H	pts <sup>b)</sup>	1% MeOH	22	1.5	-	-	7
Thiatri	Et	H	pts <sup>b)</sup>	2% MeOH	22	0.4	-	-	7

<sup>a)</sup> Postition of central carbon inmethine chain  
e. g. 9-position of thiocarbocyanine.

<sup>b)</sup> pts : p-toluene sulfonate

색소의 해리열에 관해서는 거의 보고된 바가 없으므로 색소의 구조와 해리열의 상관관계를 논할 수는 없다. 여러 색소에 관해 다양한 용매

Table 1로 부터 본 실험에서 설정한 온도 범위에서도  $\epsilon$ 이 거의 일정하므로 이 해석방법이 타당하다고 할 수 있다. 또한 해리정수는 온도가 낮을수록 감소하므로 용액중의 이량체는 저온에서 안정함을 알 수 있다.

$$\frac{d(\ln K)}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H}{R} \quad (5)$$

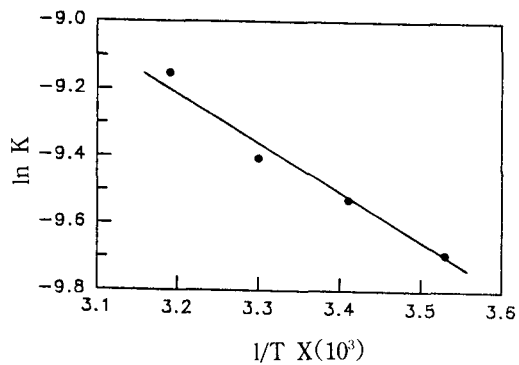
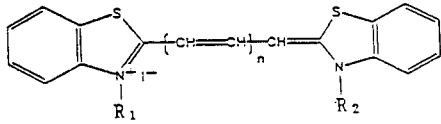


Fig. 6. plot of  $\ln K$  vs  $1/T$  to obtain  $\Delta H$  value.

해리정수의 온도 의존성으로부터 식 (5)에 의해 해리열  $\Delta H$ 를 구했다.

K의 대수를 온도의 역수에 대해 Van't Hoff 플롯한 것이 Fig. 6이며 좋은 직선관계를 나타내고 있다. 이 직선의 기울기로부터 이량체 해리열  $\Delta H$ 는 3Kcal/mol임을 알 수 있었다. 본 실험에서 얻어진 결과와 이미 보고된 cyanine 색소의 이량체 해리정수, 해리열을 Table 2에 나타냈다.

를 사용한 이량체의 해리열 및 열역학 파라미터에 관한 연구가 정립이 된다면 이들의 관계도 명확히 규명될 것이다. 메틴 탄소가 1개인 thiac-



- n=0 Thiocyanine  
 n=1 Thiocarbocyanine  
 n=2 Thiadibocarbocyanine  
 n=3 Thiatricarbocyanine

yanine(색소 1)에서는 황원자끼리의 입체장애에 의해 이들 복소환들이 평면성을 가지기 힘들므로 이 색소 분자는 상당히 뒤틀린 상태로 되어 있다고 생각된다. 메틴 탄소수가 증가할 수록 (thiocarbocyanine < thiadibocarbocyanine < thiatricarbocyanine) 복소환끼리의 입체장애가 해소되어 분자의 평면성이 나타나기 때문에 해리 정수가 대폭 감소된다고 생각된다. 또한 분자가 커지므로 분자간의 van der Waals력이 커지는 데에도 그 원인이 있을 것이다.

식 (6)에 의해 앞에서 구한 해리정수(K)와 해리자유에너지( $\Delta G$ )의 열역학 관계가 얻어질 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (6)$$

온도에 따른  $\Delta G$  값을 Table 2에 나타냈다. 또한  $\Delta G$ 는 용매조성에 따라서도 변한다. 20°C에서 용매조성에 따른  $\Delta G$ 의 변화를 Fig. 7에 나타냈으며 에탄올의 농도가 낮을수록 해리자유에너지가 커지며 단량체로 해리하기 힘들다는 것을 알 수 있었다.

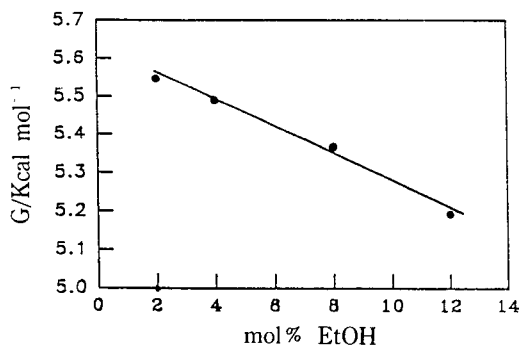


Fig. 7. Plot of  $\Delta G$  vs. ethanol concentration (Temperature : 20°C).

#### 4. 결 론

사진 감광 색소로 사용되는 카티온형 carbocyanine 색소의 이량체 해리에 관한 해리정수 및 해리열을 구했다. 메틴 탄소가 한개 작은 thiocyanine 색소에 비해 복소환끼리의 입체 장애가 작아지므로 색소 분자의 평면성 회복에 따른 K값의 감소가 관찰되었다. 이들 색소는 온도가 낮을수록, 사용한 용매중에 에탄올의 농도가 낮을수록( $\Delta G$ 의 증가) 단량체로 해리하기 힘들다는 것을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Tadaaki Tani, J. Chem. Soc. Jpn., **10**, 985(1992).
- 2) A. H. Herz, Pyotogr. Sci. Eng., **18**, 323(1974).
- 3) E. E. Jelly, Nature, **138**, 1009(1936).
- 4) E. Ando, J. Miyazaki, K. Morimoto, H. Nkaha, K. Fukuda, Thin Solid Film, **133**, 21(1985).
- 5) N. Kuramoto, K. Natsukawa, K. Asao, Dyes and Pigments, **11**, 21(1989).
- 6) Leslie G. S. Brooker and Frsnk L. White, J. Amer. Chem. Soc., **57**, 547(1935).
- 7) W. West and S. Pearce, J. Phys. Chem., **69**, 1984(1965).
- 8) J. T. Harris, Jr. and M. E. Hobbs, J. Chem. Soc., **76**, 1419(1954).
- 9) 松原, 田中, 日寫誌, **52**, 395(1989).