

사진유제용 Green-Sensitizing Dye의 합성

김 영 찬

중부대학교 사진영상공학과

The Synthesis of Green-Sensitizing Dye for Photographic Emulsion

Kim, Yeoung-Chan

Dept. of Photographic Engineering, Joong-Bu University

(Received Jun., 20, 1997)

ABSTRACT

The symmetric naphthothiazolo carbocyanine is of industrial importance as green-sensitizing dye in the spectral sensitization of emulsion microcrystals in negative film-making.

In this study, green-sensitizing dye was prepared by the reaction of 2-methyl-3-sulfopropyl-5-phenyl-benzoxazolium(inner salt) with triethyl orthoacetate 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.

The maximum absorption peak in methanol solvent was 502nm.

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

I. 서 론

오늘날 사진산업의 진보는 고감도, 고화질의 화상 형성 기술개발을 바탕으로 이루어지고 있다. 시아닌계 증감색소는 은염사진을 현저하게 증감시키는 성질이 있으며, thiazole, selenazole 또는 oxazole 증감색소들은 고감도의 정색성유제(orthochromatic emulsion)와 전정색성유제(panchromatic emulsion)에 산업적으로 이용되고 있다. 즉, 정색성은 녹색에서 황색파장까지 증감이 되며 복사선필름, X-선필름이 여기에 속한다. 전정색성은 자외선부터 적색까지 가시광선 전역에 감광되며, 흑백은 물론

천연색 필름에 이용된다.

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.

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

유제 중에 존재하는 순수한 은염들은 자외선이나

청색광의 단파장광에만 감광되며, 녹색광 이상 황색광이나 적색광에 대한 감광성은 없다. 따라서 청색광만을 흡수하는 사진 감광재료인 할로겐화은은 사진을 촬영할 때 녹색광이나 적색광을 흡수하지 못해 선명한 화상이 나타나지 않는다. 이와 같이 부족한 파장을 흡수하기 위해 녹색이나 적색색소를 사진 유체에 첨가하여 광의 영역을 완전히 흡수하게 하여 할로겐화은 고유의 분광감도를 보다 장파장까지 이동시킬 수 있는 분광 증감색소가 필요하게 된다^{1,2)}.

사진유체에 첨가된 감광색소는 모든 가시광 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 사진유체 제조가 가능하게 된 것이다.

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

비교적 대칭성이 좋은 색소는 공액 메틴사슬이 하나 증가할 때마다 흡수극대는 약 100nm씩 장파장으로 이동한다⁵⁾.

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

이상에서 밝혀진 것처럼 원하는 파장으로 감광극대를 시키기 위한 시아닌색소의 분자설계는 공액 메

틴사슬의 수 및 합질소복소환핵의 선택이 가장 중요한 요소로 되어 있다.

따라서 본 연구는 미국, 일본, 독일 등의 사진회사에서 감광재료에 대한 많은 관심을 가지고 연구가 진행되고 있는 천연색 사진 유체증감제로서 benzoxazolo carbocyanine계통의 증감색소를 선택하여 그에 따른 기능기를 붙여서 사진유체 증감제로서 사용할 수 있는 증감색소를 합성하는데 그 목적이 있다.

II. 실험방법

1. 시 약

본 연구에서 증감색소의 합성 및 분석에 사용한 시약들은 Table 1과 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 JMS-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.

¹H-NMR 분석은 Bruker AMX 300MHz를 사용하여 DMSO-*d*₆ 용매하에서 측정하였다. 그리고 열중량 분석(Thermal Gravitational Analysis : TGA)과 시차주사열량 분석(Differential Scanning Calorimeter : DSC)은 Du-pont Model 951과 Du-pont Model 910을 사용하였다.

3. 9-Methyl-5, 5'-Diphenyl-3, 3'-bis(3-sulfo-propyl) benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt의 합성

증감색소의 합성에는 benzoxazolo carbocyanine

Table 1. Reagents

Reagents	Grades	Supplier
2-Methyl-3-sulfopropyl-5-phenyl-benzoxazolium(inner salt)	99%	H. W. SANDS CORP.
Triethyl orthoacetate	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- <i>d</i> 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 sand (30~50mesh)	First	昭和化學株式會社 (Japan)
TLC Plate	.	Aldrich Chemical Company, Inc.

계 화합물을 선택하였으며, 합성도표를 Scheme 1에 나타내었다.

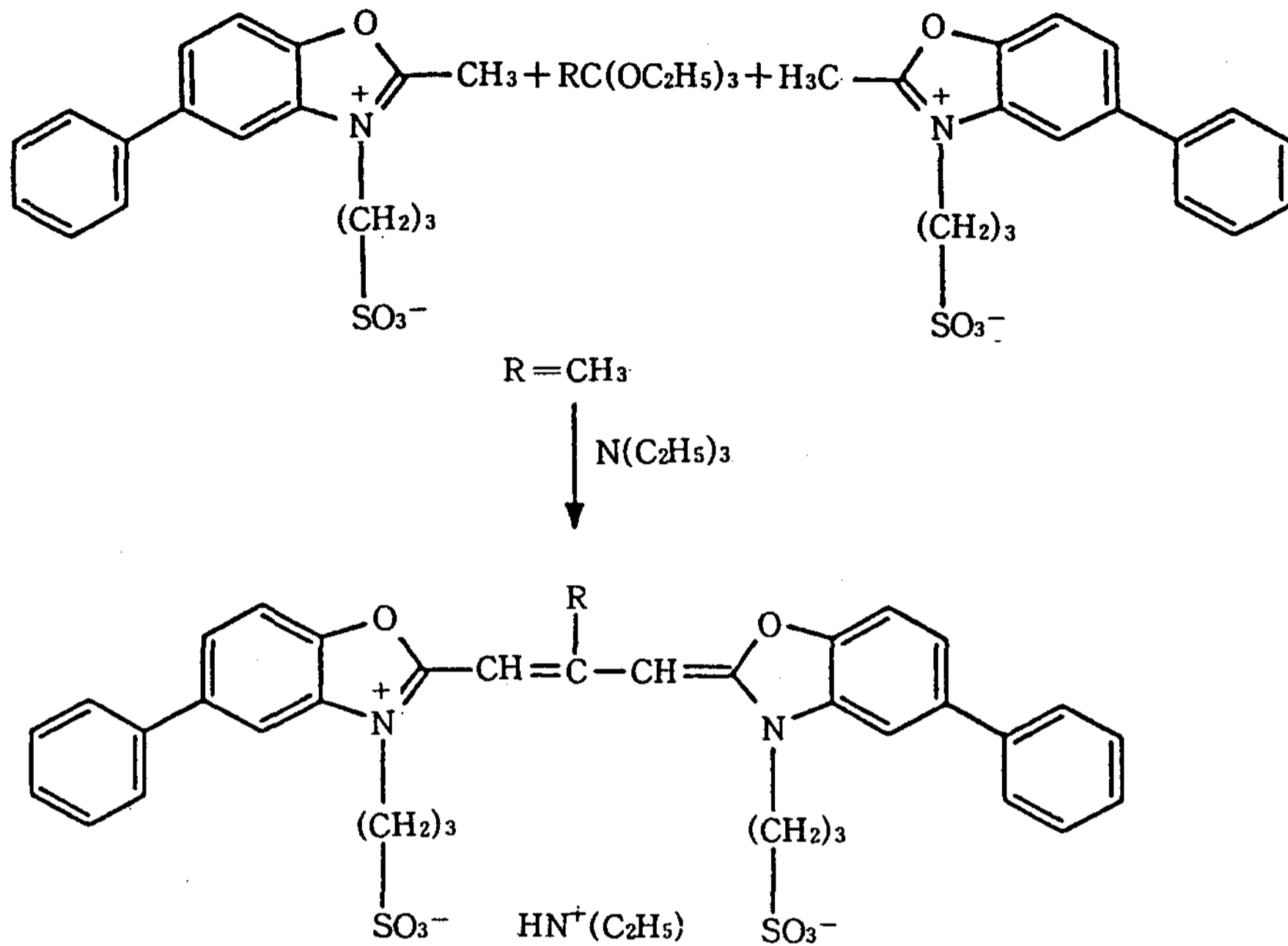
50mL 3구 플라스크에 2-methyl-3-sulfopropyl-5-phenyl-benzoxazolium (inner salt) 0.002mol (0.6628g)을 넣고 m-cresol 4mL를 넣어 약 5분간 교반시키면서 녹인다.

이 용액에 ortho-ester 0.003mol(triethyl orthoacetate 0.4966g)과 triethyl amine 0.004mol (0.4088g)을 첨가한 후 환류냉각기를 장치하여 실리콘오일배스를 사용하여 반응온도 110℃에서 1시간 동안 반응시켰다⁶⁻⁹⁾.

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 이용하여 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/



Scheme 1. Synthesis of 9-Methyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl) benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

Table 2. Yield and elemental analysis of 9-methyl-5, 5'-diphenyl-3, 3'-bis(3-sulfopropyl) benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt

Product	Yield(%)	Elemental analysis : found(cal.)		
		C	H	N
9-methyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt	47.55	63.89 (64.02)	6.20 (6.27)	5.31 (5.33)

아세톤/트리에틸아민의 혼합물로부터 결정화시켰으며, 진공건조하여 진홍색 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

1. 9-Methyl-5, 5'-diphenyl-3, 3'-bis(3-sulfopropyl) benzoxazolo carbocyanine triethyl

ammonium salt의 분석결과

9-methyl-5, 5'-diphenyl-3, 3'-bis(3-sulfopropyl) benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt의 원소 분석결과와 수율은 Table 2에, 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 N-H 신축진동이 3440cm⁻¹, -CH₃ 신축진동이 2980cm⁻¹, 공액사슬의 -CH=CH- 신축진동이 1621cm⁻¹, benzo-

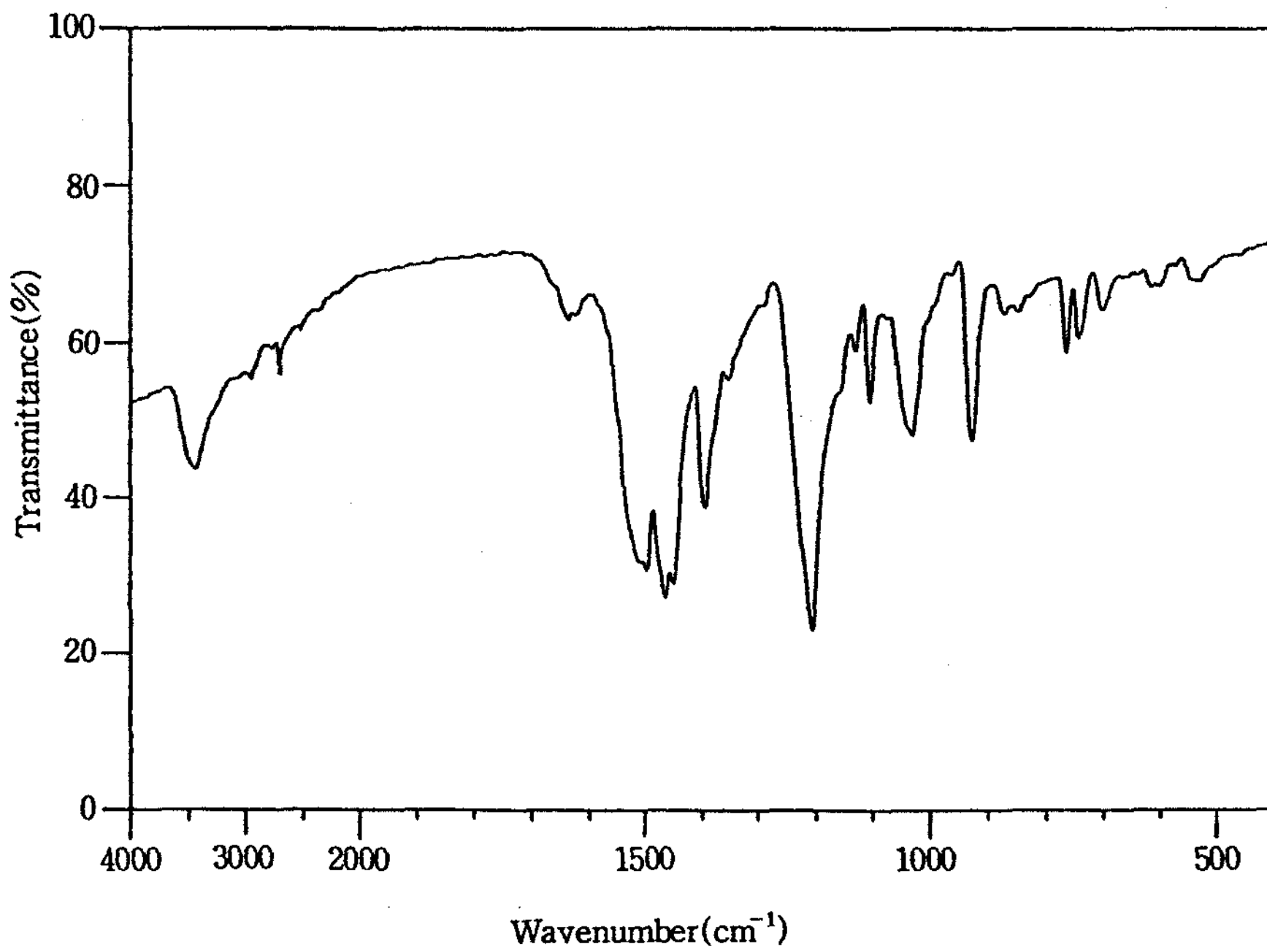


Fig. 1. IR spectrum of 9-methyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

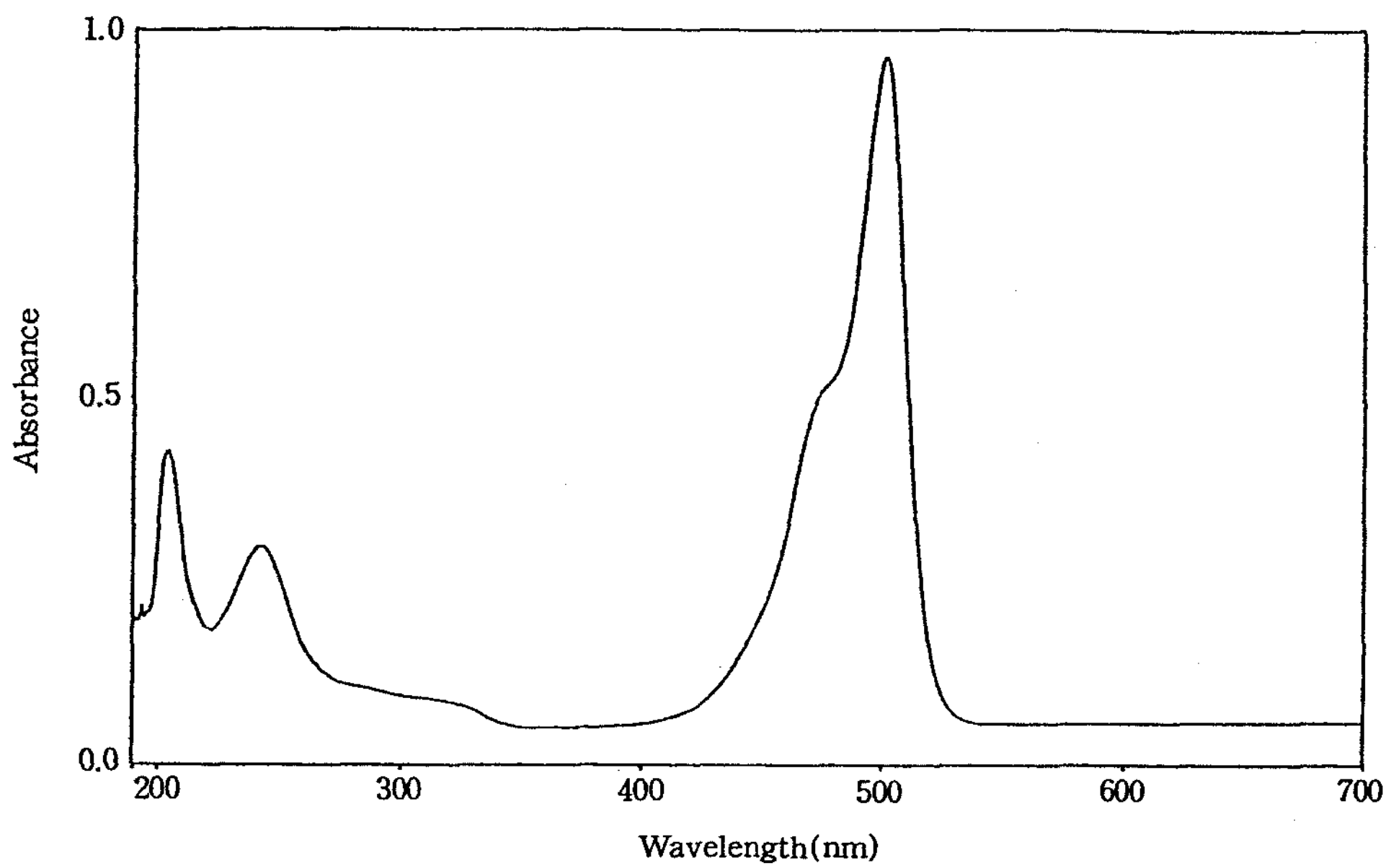


Fig. 2. UV spectrum of 9-methyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

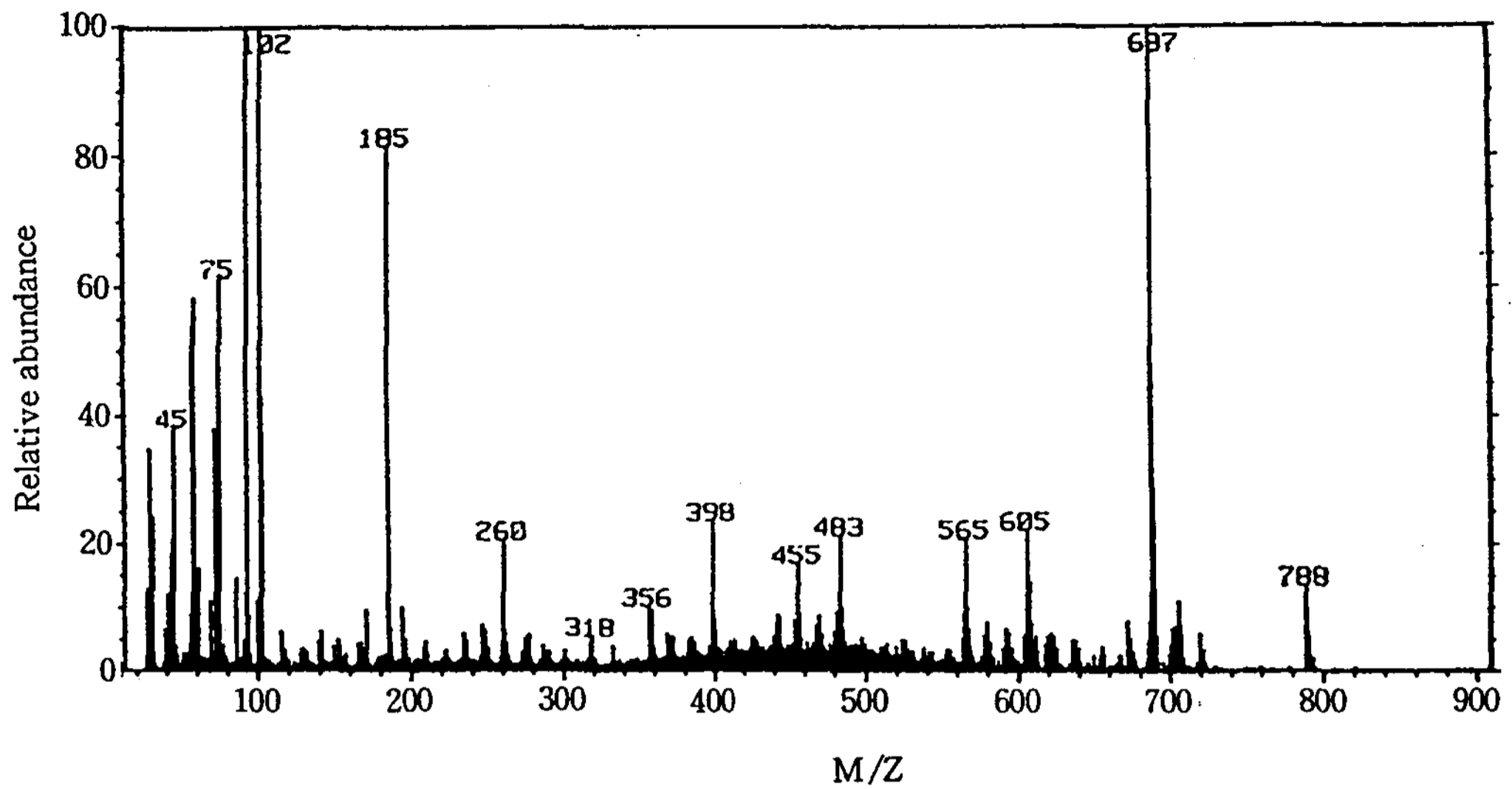


Fig. 3. Positive FAB spectrum of 9-methyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis (3-sulfopropyl)-benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

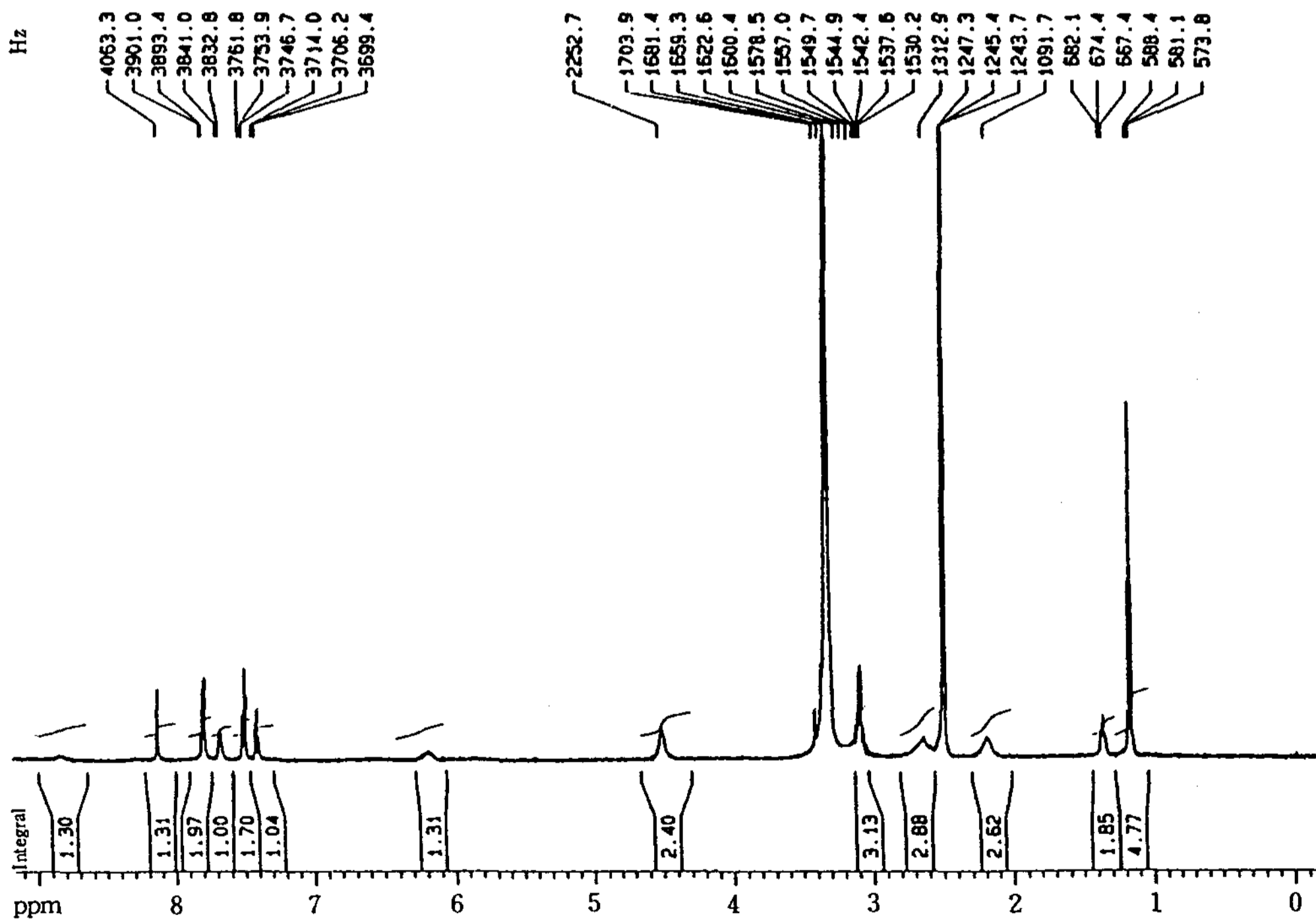


Fig. 4. ¹H-NMR spectrum of 9-methyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis (3-sulfopropyl)-benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

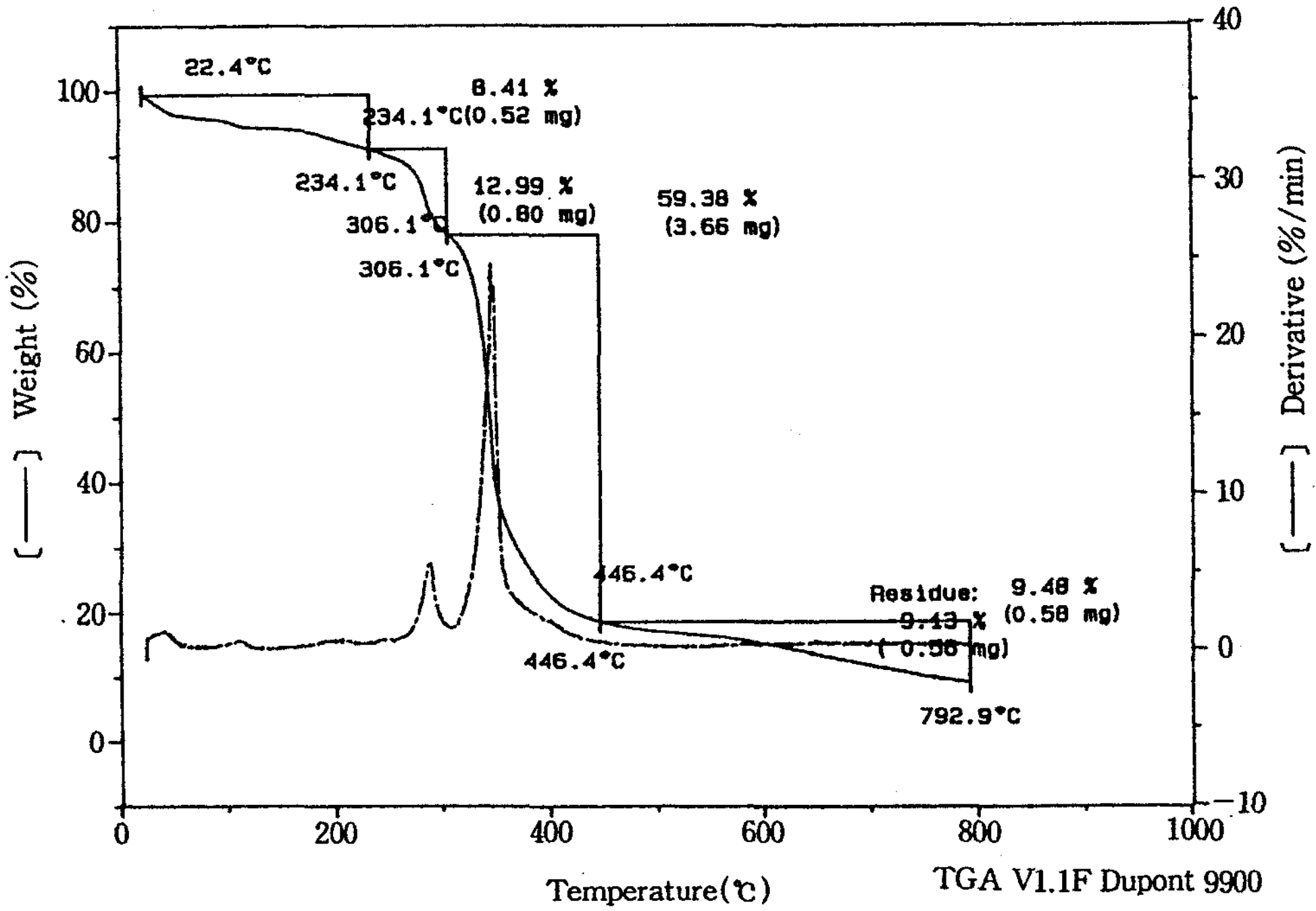


Fig. 5. TGA thermogram of 9-methyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis (3-sulfopropyl)-benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

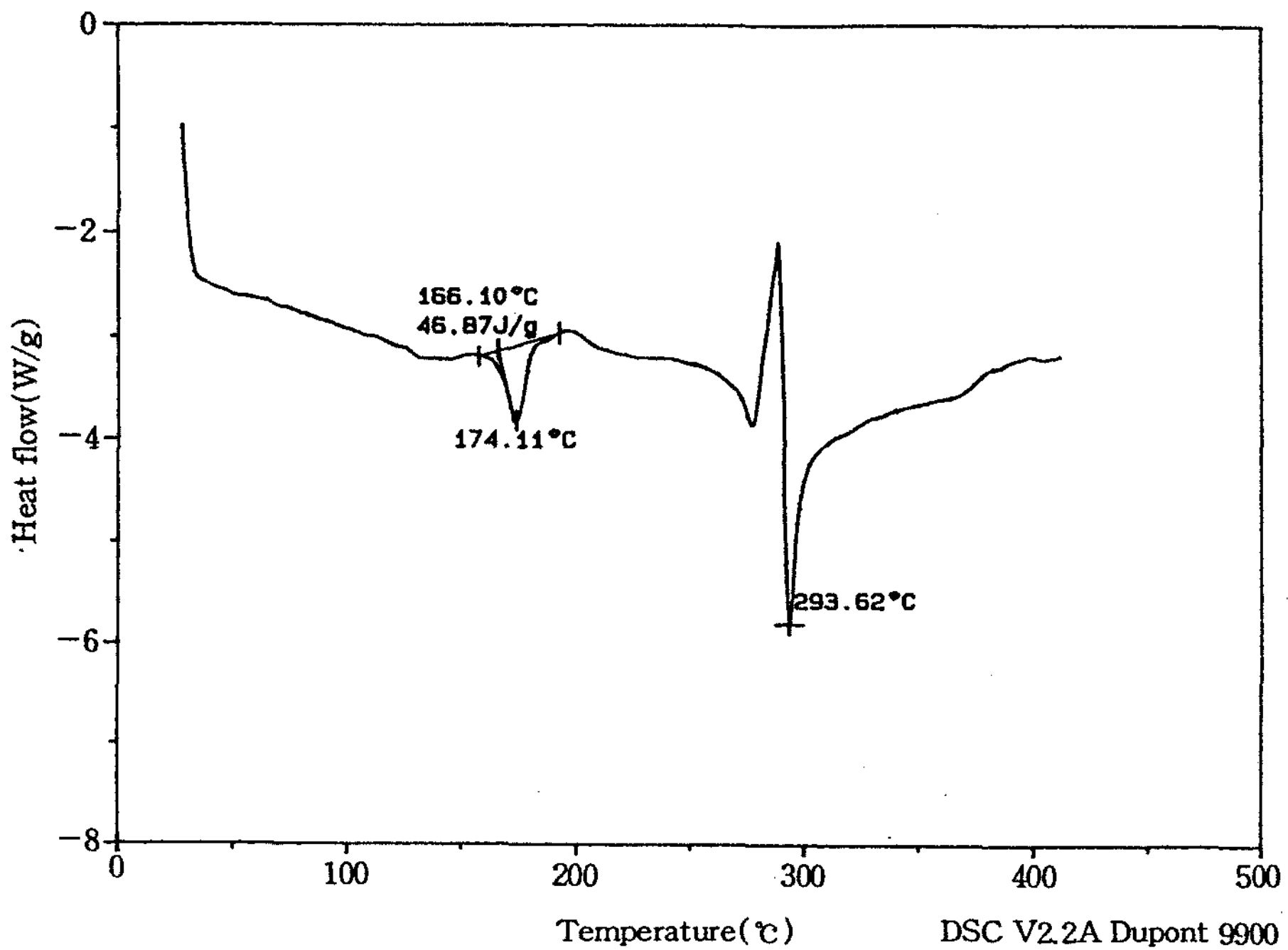


Fig. 6. DSC thermogram of 9-methyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis (3-sulfopropyl)-benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

xazole의 C=N- 신축진동이 각각 1511cm^{-1} , 1467cm^{-1} , 술폰산의 S=O 신축진동이 1396cm^{-1} , 1206cm^{-1} , 1031cm^{-1} 로 나타나 목적인 생성물임을 확인할 수 있었다.

UV-Vis spectrophotometer에 의한 분석결과는 메탄올 용매에서 생성물의 흡수 최대피크값이 502nm 였다. 그리고 Mass spectrometer를 사용하여 얻은 Positive Ion FAB spectrum을 보면 분석치는 $M+1=788$ 로 확인되어 이론치 $M^+=787.2961$ 과 일치하는 것으로 보아 목적인 생성물임을 확인할 수 있었다. 또한, $0.03\%(V/V)$ TMS가 함유된 DMSO- d_6 용매에 녹여 확인한 $^1\text{H-NMR}$ spectrum에서는 triethyl ammonium Salt에 붙은 CH_3 기 및 CH_2 기가 각각 1.16ppm 에서 삼중피크, 3.08ppm 에서 다중피크로 나타났고, 9-methyl기에 붙은 CH_3 기에서는 1.35ppm 에서 삼중피크가 나타났으며, sulfopropyl기에 붙은 CH_2 의 3개 기는 각각 2.18ppm , 2.63ppm , 4.51ppm 에서 단일피크가 확인되었으며, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 에 붙은 CH 기에서는 6.15ppm 에서 broad한 피크가 나타났으며, triethyl ammonium salt에 붙은 N^+H 는 8.85ppm 에서 broad한 피크가 나타나 목적인 생성물임을 확인하였다^{6,10)}.

TGA에 의한 열중량 분석결과는 생성물의 초기 분해온도가 234°C 였으며, 446°C 에서 거의 분해가 종료되었으며, DSC에 의한 시차주사열량 분석결과는 생성물의 분해온도가 294°C 로 관찰되었다.

IV. 결 론

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

1. 증감색소 합성을 위하여 triethyl amine 존재 하에 2-methyl-3-sulfopropyl-5-phenyl-benzoxazolium(inner salt)와 triethyl orthoacetate를

반응시켜 증감색소를 합성하였다.

합성한 증감색소는 IR spectrophotometer, UV-Vis spectrophotometer, Elemental analyzer, Mass spectrometer, $^1\text{H-NMR}$ spectrometer, TGA 및 DSC로 분석한 결과 목적인 증감색소임을 확인하였다.

2. 증감색소의 수득율은 47.55% 였다.

3. UV-Vis spectrophotometer에 의한 분석결과는 메탄올 용매에서 생성물의 흡수 최대피크값이 502nm 였고, 이는 benzoxazolo carbocyanine계의 전형적인 흡수 최대파장 영역에 속하므로 사진유제의 녹감유제층에 사용될 수 있다.

문 헌

1. 姜泰誠, 寫眞化學, 圖書出版 光書, 81(1987)
2. 井上英一, 寫眞工學の基礎(非銀鹽寫眞編), コロナ社, 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, 寫眞化學, 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. Carleer : J. Imaging Sci. Technol., 38, 18(1994)
7. Leslie G. S. Grooker, Graftom H. Keys, U. S. Pat., 2,917,516(1959)
8. Samuel H. Stein, U. S. Pat., 3,861,919 (1975)
9. Seigfried Dahne, J. Imaging Sci. Techonol., 38, 101 (1994)
10. Li Qun, Pen Bi-xian, IS & T's 47th Annual Conference /ICPS, 318(1994)