

## 천연색 사진용 적감색소의 합성

김 영 찬

충부대학교 사진영상전공  
(2001년 5월 2일 접수 ; 2001년 5월 25일 채택)

### The Synthesis of Red-Sensitizing Dye for Color Photography

Yeoung-Chan Kim

*Dept. of Photographic Image, Joongbu University, Kumsan, Chungnam 312-702, Korea  
(Received May 2, 2001 ; Accepted May 25, 2001)*

**Abstract** : Naphthothiazolo carbocyanine is of industrial importance as red-sensitizing dye in the spectral sensitization of emulsion microcrystals in negative film-making. In this study, red-sensitizing dye was prepared by the reaction of 2-methyl-3-sulfopropyl-4,5-naphthothiazolium(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, Mass spectrometer,  $^1\text{H-NMR}$  spectrometer, TGA and DSC. The maximum absorption peak in methanol solvent was 573nm. Therefore, it was concluded that naphthothiazolo carbocyanine dye can be used as red-sensitizing dye for the spectral sensitization of photographic emulsion.

*keywords* : spectral sensitization, red-sensitizing dye, naphthothiazolo carbocyanine dye.

### 1. 서 론

시각매체로서 사진은 화상형성기술이나 화상재료의 발달로 인해 고화질, 고감도 사진을 재현해 낼 수 있는데 그 중에서 매우 중요한 첨가재료가 분광증감색소이다. 시아닌계 분광증감색소는 은염사진을 현저하게 증감시키는 성질이 있으며, thiazole, selenazole 또는 oxazole 분광증감색소들은 고감도의 정색성유제(orthochromatic emulsion)와 전정색성유제(panchromatic emulsion)에 산업적으로 이용되고 있다. 즉, 정색성은 녹색에서 황색과장까지 증감이 되며, 복사선필름,

X-선필름이 여기에 속한다. 전정색성은 자외선부터 적색까지 가시광선 전 영역에 감광되며, 흑백은 물론 천연색 필름에 이용되고 있다. 일반적으로 시아닌계 분광증감색소는 합질소복소환과 복소환사이를 공액 메틴사슬로 연결한 색소이며, 이 색소는 합질소복소환이 조색단이고, 공액 메틴사슬이 발색단이다. 그러므로 조색단의 종류와 발색단인 공액 메틴사슬의 수 및 이들 조색단과 발색단에 다양한 치환기를 도입하면 수많은 종류의 분광증감색소를 합성할 수 있다. 할로겐화는 감광재료의 감도를 증가시키기 위하여 여러 종류의 방법이 이용되고 있으

며, 그 중에서도 분광증감제에 의해 할로젠화는 자체를 증감하는 방법은 중요한 기술 중의 하나이다. 사진유제 중에 존재하는 순수한 은염들은 자외선이나 청색광의 장파장광에만 감광되며, 녹색광이상 황색광이나 적색광에 대한 감광성은 없다. 따라서 청색광만을 흡수하는 사진감광재료인 할로젠화는 은 사진을 촬영할 때 녹색광이나 적색광을 흡수하지 못해 선명한 화상이 나타나지 않는다. 이와 같이 부족한 파장을 흡수하기 위해 녹색이나 적색색소를 사진 유제에 첨가하여 광의 영역을 완전히 흡수하게 하여 할로젠화는 고유의 분광감도를 보다 장파장까지 이동시킬 수 있는 분광증감색소가 필요하게 된다[1,2]. 분광증감색소를 첨가한 사진 유제는 모든 가시광 영역을 완전히 흡수하므로 자연에 가까운 피사체를 재현할 수 있으며, 다층으로 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 W. House가 최초의 실용적인 증감색소인 eosin을 발견함으로써 서서히 증명되기 시작했고, 이로써 분광증감색소에 의하여 장파장에 대한 감도를 갖는 사진유제 제조가 가능하게 된 것이다. 시아닌계 분광증감색소는 공액 메틴사슬의 길이가 길어질수록 장파장으로 이동하며, 공액 메틴사슬 길이는 중요한 분광증감의 요인이 된다. 또한 사슬의 양측 끝에 있는 구조도 색소의 광 흡수에 있어 중요한 역할을 한다. 비교적 대칭성이 좋은 색소는 공액 메틴사슬이 하나 증가할 때마다 흡수극대는 약 100nm씩 장파장으로 이동한다[5]. 분광증감색소는 화학적으로 대단히 순수해야 하며 아주 적은 양의 불순물이 함유되어도 증감효율이 떨어지며 증감영역과 증감극대의 위치가 현저하게 변화하므로 합성시 유의해야 한다. 일반적으로 증감색소는 대단

히 낮은 농도에서 사용되며 일반적으로 사용되는 유기용매로는 메틸알콜, 에틸알콜 또는 아세톤 등이다. 이상에서 밝혀진 것처럼 원하는 파장으로 감광극대를 시키기 위한 시아닌색소의 분자설계는 공액 메틴사슬의 수 및 합질소복소환 핵의 선택이 가장 중요한 요소로 되어 있다. 따라서 본 연구는 미국, 일본, 독일 등의 선진국 사진회사에서 분광증감색소에 대한 많은 관심을 가지고 연구가 진행되고 있는 천연색 사진유제의 분광증감색소로서 naphthothiazolo carbocyanine 계통의 물질을 선택하였으며, 그에 따른 기능기를 붙여서 사진유제의 분광증감제로서 사용할 수 있는 적감색소를 합성하는데 그 목적을 두고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 연구에서 적감색소의 합성 및 분석에 사용한 시약들은 Table 1과 같다.

### 2.2. 분석 기기

생성물의 확인 및 분석을 위한 기기로서 IR은 Shimadzu IR-435 spectrophotometer를 사용하여 KBr disk법으로, UV는 Shimadzu UV-265 spectrophotometer를 사용하여 메탄올 용액에서 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 15초의 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(TGA)과 시차주사열량분석(DSC)은 DuPont model 951과 DuPont model 910을 사용하였다.

Table 1. Reagents

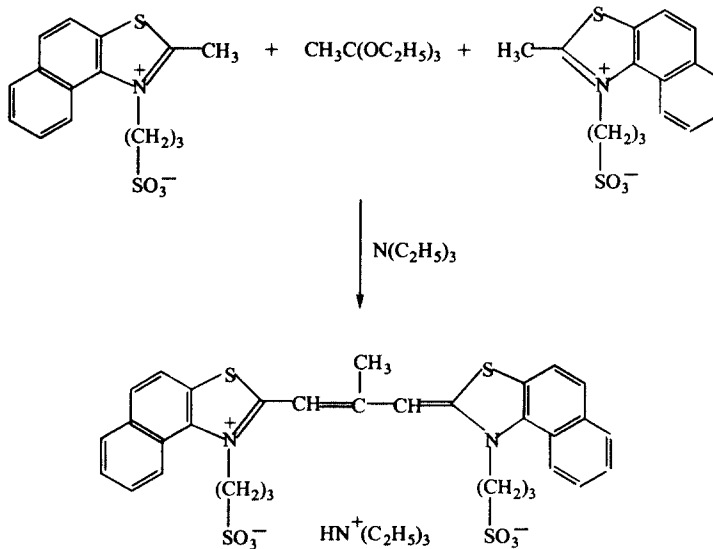
Reagents	Grades	Supplier
2-methyl-3-sulfopropyl-4,5-naphthothiazolium(inner salt)	99%	H. W. SANDS CORP.
triethyl orthoacetate	G.R	Tokyo Kasei Co.
triethyl amine	G.R	Tokyo Kasei Co.
m-cresol	G.R	Tokyo Kasei Co.
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	98%	Aldrich Chemical Co.
trifluoroacetic acid	99.9%	Aldrich Chemical Co.
glycerol	99.9%	Aldrich Chemical Co.
silicone oil	Industrial	Shin-Etsu Silicone Co.
silica gel 60(0.015~0.04mm)	.	Merck (for Column Chromatography)
sea sand (30~50mesh)	First	Showa Chemical Co.
TLC plate	.	Aldrich Chemical Co.

2.3. 9-Methyl-3,3'-Bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-Naphthothiazolo Carbocyanine Triethyl Ammonium Salt의 합성

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

50ml 3구 플라스크에 2-methyl-3-sulfopropyl-4,5-naphthothiazolium (inner salt) 0.002mol(0.6428g)을 넣고 m-cresol 4ml를 넣어 약 5분간 교반시키면서 녹였다.

이 용액에 triethyl orthoacetate 0.003mol (0.4966g)과 triethylamine 0.004mol(0.4088g)을 첨가한 후 환류냉각기를 장치하여 실리콘오일 배스를 사용하여 120℃에서 1시간



Scheme 1. Synthesis of 9-methyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

동안 반응시켰다[6~10].

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 디에틸에테르 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 수십 종류의 분리된 여액시료를 얇은 막 크로마토그래피로 확인하였으며, UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 흡수파장영역을 최종 확인하였다. 그리고 증발기로 여액을 증발시킨 후 소량의 메탄올에 분광증감색소를 녹여 최종적으로 메탄올/아세톤/트리에틸아민의 혼합물로부터 결정화시켰으며, 이 화합물을 진공 건조시켜 녹색계통의 분광증감색소인 적감색소를 얻었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 9-Methyl-3,3'-Bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-Naphthothiazolo Carbocyanine Triethyl Ammonium Salt의 합성 확인

9-Methyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt의 원소분석 결과와 수율은 Table 1에, IR, UV-Vis, MASS,  $^1\text{H-NMR}$ ,

TGA 및 DSC는 Fig. 1~Fig. 6에 각각 나타내었다.

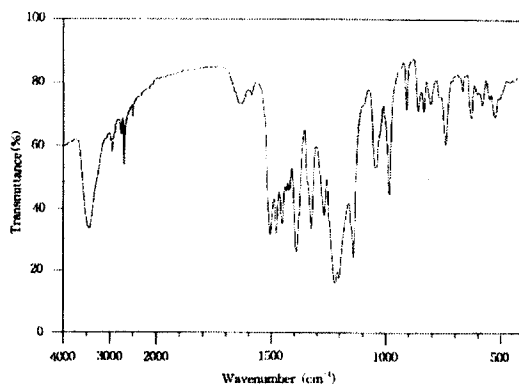


Fig. 1. IR spectrum of 9-methyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

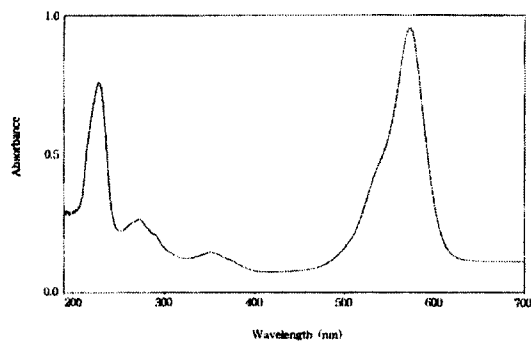


Fig. 2. UV spectrum of 9-methyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

Table 1. Yield and Elemental Analysis of 9-Methyl-3,3'-Bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-Naphthothiazolo carbocyanine Triethyl Ammonium Salt

Product	Yield(%)	Elemental Analysis : found (cal.)		
		C	H	N
9-Methyl-3,3'-Bis(3-sulfo-propyl)-4,5,4',5'-Naphthothiazolo Carbocyanine Triethyl Ammonium Salt	59.02	59.23 (59.43)	5.88 (5.91)	5.43 (5.47)

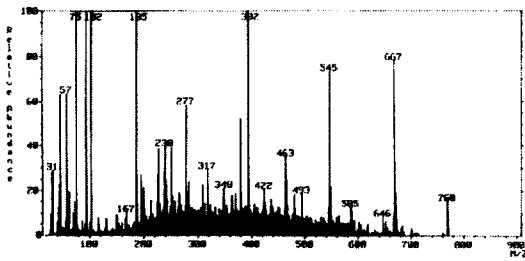


Fig. 3. Positive FAB spectrum of 9-methyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

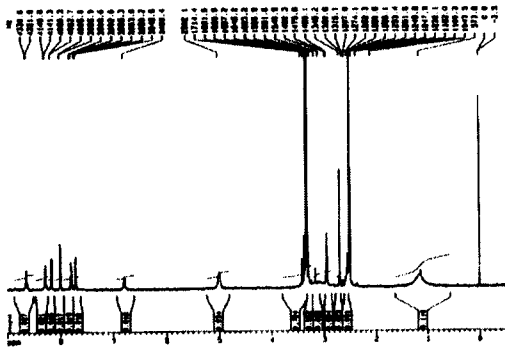


Fig. 4. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of 9-methyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

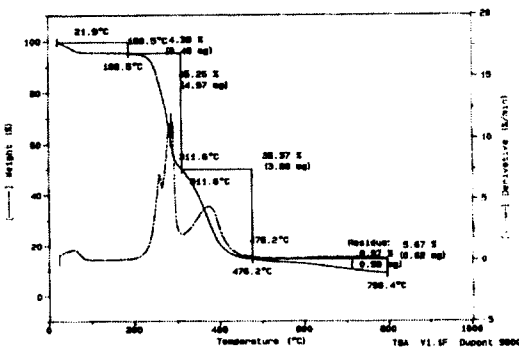


Fig. 5. TGA thermogram of 9-methyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

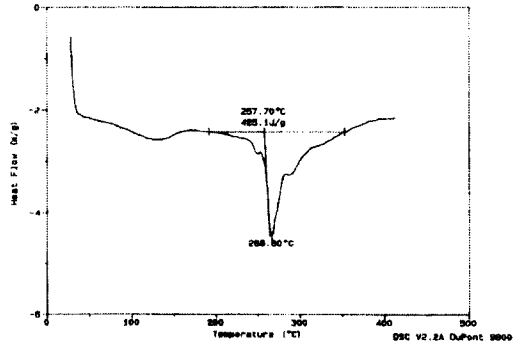


Fig. 6. DSC thermogram of 9-methyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'-naphthothiazolo carbocyanine triethyl ammonium salt.

생성물의 IR 스펙트럼에서 N-H 신축진동이  $3450\text{cm}^{-1}$ ,  $-\text{CH}_3$  신축진동이  $2960\text{cm}^{-1}$ , 공액메틴 사슬인  $-\text{CH}=\text{CH}-$  신축진동이  $1630\text{cm}^{-1}$ , naphthothiazole의 C=N- 신축진동이 각각  $1510\text{cm}^{-1}$ ,  $1480\text{cm}^{-1}$ , 술폰산의 S=O 신축진동이  $1390\text{cm}^{-1}$ ,  $1200\text{cm}^{-1}$ ,  $1050\text{cm}^{-1}$ 로 각각 나타나 목적인 생성물임을 확인할 수 있었다.

UV-Vis에 의한 분석은 메탄올 용매 하에서 생성물의 흡수 최대피크 값이 573nm였다. 그리고 Mass에 의한 질량분석을 한 결과, Positive Ion FAB spectra의 분석치가  $M+1=768$ 로 확인되어 이론치  $M'=767.2132$ 와 일치하는 것으로 확인되어 생성물임을 확인할 수 있었다.

또한, <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 triethyl ammonium salt에 붙은  $\text{CH}_3$ 기 및  $\text{CH}_2$ 기가 각각 1.15ppm에서 삼중피크, 3.20ppm에서 다중피크로 나타났고, 9-methyl기에 붙은  $\text{CH}_3$ 기에서는 1.40ppm에서 나타났으며, sulfopropyl기에 붙은 3개의  $\text{CH}_2$ 기는 각각 2.70ppm, 2.95ppm, 5.00ppm에서 확인되었고,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ 에 붙은 CH기에서는 6.81ppm에서 나타났으며, triethyl ammonium salt에 붙은 N<sup>+</sup>H는 8.90ppm에서 나타나 합성이 제대로 이루어짐을 확인하였다.

TGA에 의한 열중량분석결과는 생성물의 초기분해온도가 215°C였으며, 이때부터 서서

히 화합물의 무게가 감소하기 시작하여 47°C에서 거의 분해가 종료되었다.

DSC에 의한 시차주사열량분석결과는 생성물이 발열반응으로 약 200°C 부근에서 서서히 용융되기 시작하여 258°C에서 용해열이 425J/g으로 나타났으며, 267°C에서 분해되기 시작하여 약 410°C 부근이 되면 완전 분해가 됨을 관찰하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 필름 및 인쇄지에 사용할 수 있는 분광증감색소인 적감색소를 합성한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 적감색소 합성을 위하여 triethylamine 존재 하에 2-methyl-3-sulfoethyl-4,5-naphthothiazolium(inner salt)와 triethyl orthoacetate를 반응시켜 분광증감색소인 적감색소를 합성하였으며, 합성된 분광증감색소 화합물을 각종 기기분석법에 의해 그 구조를 확인하였다.

2. 합성된 적감색소는 녹색계통이었고, 수율은 59.02%였다.

3. UV-Vis spectrophotometer에 의한 분석결과, 메탄올 용매 하에서 생성물의 흡수 최대파장값이 573nm로 나타났는데, 이는 naphthothiazolo carbocyanine계의 전형적인 흡수 최대파장영역에 속하므로 사진유제의 적감유제층에 사용될 수 있음을 알았다.

#### 감사의 글

이 논문은 2000년도 중부대학교 학술연구 개발비지원에 의하여 이루어진 것임. 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. 姜泰誠, "寫眞化學", p. 81, 圖書出版 光書, 서울 (1987).
2. 井上英一, "寫眞工學の基礎 (非銀鹽寫眞編)", p. 39, コロナ社, 東京 (1982).
3. P. Glafkides, "Photographic Chemistry", vol. 2, p. 729, Fountain Press, London (1960).
4. T. H. James, *J. Imaging Sci.*, **29**, 45 (1985).
5. 安弘國, "寫眞化學", p. 155, 法經出版社, 서울 (1985).
6. X. F. Zhou, H. J. Geise, B. X. Peng, Z. X. Li, M. Yan, R. Dommissse, and R. Carleer, *J. Imaging Sci. Technol.*, **38**, 18 (1994).
7. L. G. S. Grooker and G. H. Keys, U. S. Patent 2,917,516 (1959).
8. S. H. Stein, U. S. Patent 3,861,919 (1975).
9. S. Dahne, *J. Imaging Sci. Technol.*, **38**, 101 (1994).
10. Q. Li and B. X. Pen, *IS&T's 47th Annual Conference/ICPS*, 318 (1994).