

FAB/MS를 이용한 Benzoxazolo Carbocyanine계 화합물의 분석

김영찬[†]

중부대학교 화장품과학과
(2005년 12월 15일 접수 ; 2006년 6월 7일 채택)

Analysis of Benzoxazolo Carbocyanine Compounds using FAB/Mass Spectrometry

Yeoung-Chan Kim[†]

Department of Cosmetic Science, Joongbu University, Kumsan 312-702, Korea
(Received December 15, 2005 ; Accepted June 7, 2006)

Abstract : Benzoxazolo carbocyanine compounds were synthesized by condensation of a suitable ortho-ester with an appropriately substituted 2-methylbenzoxazole in the presence of triethylamine. This compounds used as green sensitizing dyes in photographic emulsions. The compounds are characterized by fast atom bombardment mass spectrometry. The values(m/z) of structurally significant ions observed in FAB spectra. It was showed tentative fragmentation pattern in FAB spectroscopy of $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ cations in glycerol/trifluoroacetic acid matrix.

Keywords : benzoxazolo carbocyanine, fragmentation, mass spectrometry,
 $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ cations.

1. 서론

최근들어 전자사진은 근적외광(810nm), 적색광(660nm), 황색광(570nm)의 3색에 대한 발광다이오드를 사용하여 화상에 응용하고 있는데 할로겐화은은 청색광의 고유한 흡수를 갖지만 분광증감색소를 할로겐화은에 흡착시킴으로써 청색에서 적외영역까지 자유롭게 감광과장을 제어할 수 있는데 이러한 화합물을 화상형성기술이나 전자 화상재료에 응용하여 전자 화상산

업에 많은 발전을 가져왔으며, 이에 대한 연구와 개발은 한층 더 열기를 띠고 있다. 또한, 분광증감색소의 고유한 특성과 안정성 및 품질관리에 대한 신뢰성을 높이기 위한 고도의 기술 개발을 하고 있는 실정이다. 따라서 전자 화상 정보의 기록에 이용되고 있는 cyanine계 분광증감색소는 기존 은염 자체가 가지는 청색광의 과장영역을 넘어선 녹색광 및 적색광 영역에서 은염이 감용하도록 분자설계를 하여 고화질 기록법으로 응용되고 있다. 따라서 최근 cyanine계 분광증감색소들에 대한 연구가 활발하게 진행되면서 oxazole 또는 thiazole, selenazole 색소들의 고감도의 정색성유제(orthochromatic

[†]주저자 (e-mail : yckim@joongbu.ac.kr)

emulsion)와 전정색성유제(panchromatic emulsion)가 전자 화상산업에 필수적으로 이용되고 있다[1]. 유제 중에 존재하는 순수한 은염들은 자외선이나 청색광의 단파장광에만 감광되며, 녹색광 이상 황색광이나 적색광에 대한 감광성은 없기 때문에 분광증감색소를 사진 유제에 첨가하여 광의 영역을 완전히 흡수하게 하는데 그 목적이 있다[2-4]. 은염사진유제에 cyanine계 분광증감색소를 첨가하면 은염에 분광증감색소가 흡착되어 분광영역이 장파장으로 이동하는 현상이 있으며, 비교적 대칭성이 좋은 분광증감색소에서는 공액 메틴사슬이 1개 증가할 때마다 흡수극대는 약 100nm씩 장파장으로 이동된다고 보고한 바 있다. 공액 메틴사슬이 증가하면 증가할수록 광원 및 용매에 대한 안정성이 현저히 낮아짐에 유의해야 하는데 cyanine계 분광증감색소는 매우 불안정하여 약 70% 정도로 광 산화된다는 보고도 있으므로 보관에 주의를 요한다. 따라서 본 연구에서는 기본적인 녹색유제에 이용되는 이미 합성된 분광증감색소 물질을 fast atom bombardment mass spectrometry로 확인하며, 또한, $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 양이온의 분자개열형태에 대해서 조사하고자 한다[5].

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에서 분광증감색소를 합성하기 위하여 사용한 시약은 H. W. Sands Co.(USA)의 2-methylbenzoxazole, Tokyo Chemicals Industry Co.(Japan) G.R급의 ortho-ester, triethylamine, m-cresol를 사용하였다. 또한, 질량분석을 위해서 사용한 glycerol, trifluoroacetic acid는 99.9%의 Aldrich Chemical Co. (USA)를 사용하였다.

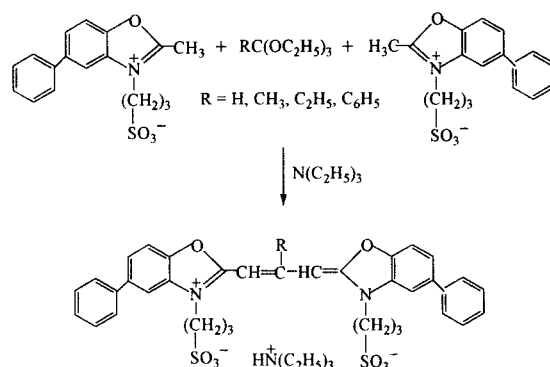
2.2. 분석기기

Benzoxazolo carbocyanine계 분광증감색소의 질량분석은 glycerol과 trifluoroacetic acid의 혼합물에 분광증감색소를 녹여 Xenon에서 3kV로 작동시킨 Ion Tech FAB Gun으로 장치된 JMS-DX303 mass spectrometry를 사용하였고, positive ion FAB spectra는 15sec의 scan rate로서 $m/z=20$ 에서 $m/z=1,000$ 범위까지 측정하였

다.

2.3. 합성

Benzoxazolo carbocyanine계 분광증감색소를 합성하기 위해서 triethylamine 존재 하에서 2-methyl-3-sulfopropyl-5-phenyl-benzoxazolium (inner salt)에 4종류의 ortho-ester를 가하여 합성하며, 합성도표는 Scheme 1에 나타내었다 [6-10].



Scheme 1. Synthesis of benzoxazolo carbocyanine dyes.

3. 결과 및 고찰

3.1. FAB/Mass Spectra 분석결과

합성된 화합물의 중요한 이온들의 FAB mass spectra 값을 Table 1에, positive FAB mass spectra는 Fig. 1~4에 각각 나타내었다.

Benzoxazolo carbocyanine계 분광증감색소의 FAB spectra를 분석한 결과 구조 특성상 가장 중요한 4종의 이온인 $[\text{Dye}-\text{HN}^+\text{Et}_3+\text{H}]^+$ 의 spectra 값이 774, 788, 802, 850으로 나타났고, $[\text{Dye}-\text{H}+\text{H}]^+$ 의 spectra 값이 673, 687, 701, 749로 나타났으며, $\text{M}-\text{H}_2\text{SO}_3$ 의 spectra 값이 591, 605, 619, 667로 확인되었고, $\text{M}-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3$ 의 spectra 값이 551, 565, 579, 627로 나타나 모든 화합물의 측쇄에서 $\text{M}-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3$ 가 붙어 있었고, 4종의 화합물에서 $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{RNOC}_6\text{H}_5$ 의 spectra 값도 246, 260, 274, 322로 관찰되었다. 그리고 최종으로 $m/z=102$ 에서 유기 양이온인 $[\text{HN}(\text{Et})_3]^+$ 가 확인되어 합성된 물질임을 확인할 수 있었다.

Table 1. m/z Values of Structurally Significant Ions Observed in FAB Spectra of Compounds

Compounds	R=H	R=CH ₃	R=C ₂ H ₅	R=C ₆ H ₅
[Dye-HN ⁺ Et ₃ +H] ⁺	774	788	802	850
[Dye-H+H] ⁺ ≡M	673	687	701	749
M-H ₂ SO ₃	591	605	619	667
M-(CH ₂) ₃ SO ₃ ≡B	551	565	579	627
B-H ₂ SO ₃	469	483	493	545
HN ⁺ Et ₃	102	102	102	102
B-(CH ₂) ₃ SO ₃ H	428	442	456	504
C ₁₁ H ₆ RN ₂ OC ₆ H ₅	260	274	288	336
C ₁₁ H ₆ RNOC ₆ H ₅	246	260	274	322

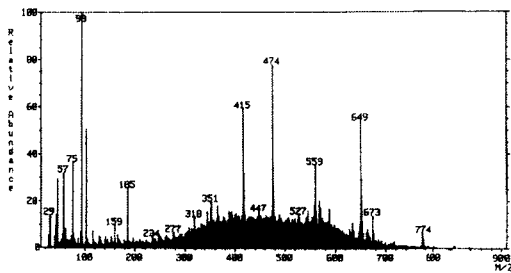
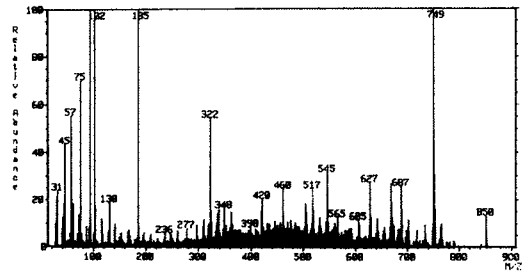
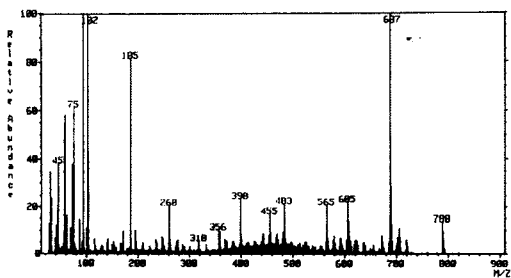
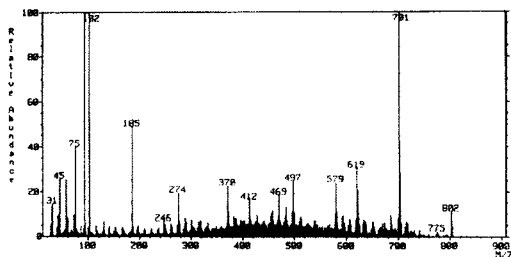


Fig. 1. FAB mass spectra of benzoxazolo carbocyanine dye (R=H).

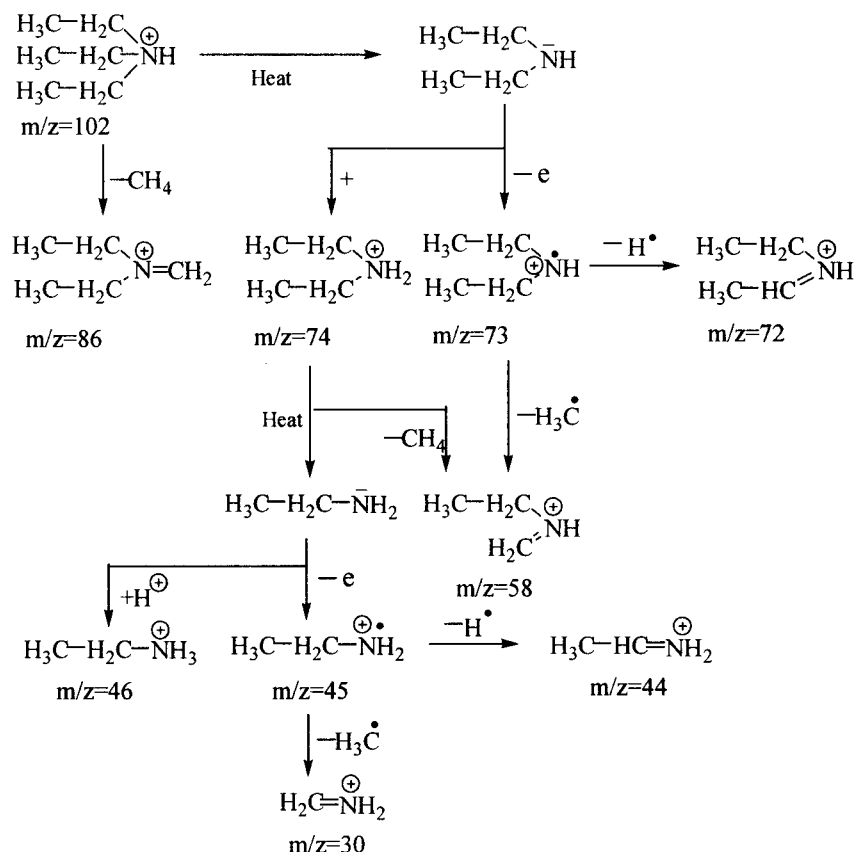
Fig. 4. FAB mass spectra of benzoxazolo carbocyanine dye (R=C₆H₅).Fig. 2. FAB mass spectra of benzoxazolo carbocyanine dye (R=CH₃).Fig. 3. FAB mass spectra of benzoxazolo carbocyanine dye (R=C₂H₅).

3.2. HN(C₂H₅)₃ 양이온의 분자개열 형태

Benzoxazolo carbocyanine계 분광증감색소의 결합되어 있는 triethyl ammonium salt 양이온의 분자개열 형태를 Scheme 2에 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서 4종류의 benzoxazolo carbocyanine계 분광증감색소의 질량분석은 기본적인 녹감유제에 이용되는 색소로서 fast atom bombardment mass spectrometry로 조사한 결과 benzoxazolo carbocyanine triethylamine salt의 구조 특성상 가장 중요한 이온인 [Dye-HN⁺Et₃+H]⁺, [Dye-H+H]⁺, 그리고 유기 양이온인 [HN(Et₃)⁺]가 확인되었다. 또한, HN(C₂H₅)₃ 양이온의 분자개열형태에 대해서 조사한 결과 목적인 물질이 이온분자로 개열함을 알 수 있었다.



Scheme 2. Tentative fragmentation pattern in FAB mass spectra of $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ cations in glycerol/trifluoroacetic acid matrix.

참고문헌

1. J. W. Oh, "Photographic Engineering", p. 107, Cheongmungak, Seoul (1991).
2. Y. C. Kim and B. C. Sohn, The Spectral Sensitization and the Photographic Characteristics of Sensitizing Dye for Photographic Emulsion, J. Kor. Oil Chem. Soc., 13(1), 87-98 (1996).
3. Y. C. Kim, Spectral Sensitization and Photographic Characteristics of 9-Phenyl-3,3'-Bis(3-Sulfopropyl)-4,5,4',5'-Naphthothiazolo Carbocyanine Triethyl Ammonium Salt, J. Kor. Oil Chem. Soc., 20(4), 366-371 (2003).
4. K. I. Jacobson and R. E. Jacobson, "Imaging Systems", 1st ed., pp. 37-39, John Wiley & Sons, New York (1976).
5. X. F. Zhou, H. J. Geise, B. X. Peng, Z. X. Li, M. Yan, R. Dommissse, and R. Carleer, The Structures of Benzoxazole Cyanine Dye, Their Spectroscopy, and Their Performance in Photographic Emulsions, J. Imaging Sci. Technol., 38, 18-23 (1994).
6. Y. C. Kim, T. S. Kang, and B. C. Sohn, The Synthesis of Sensitizing Dye for Photographic Emulsion, J. Kor. Oil Chem. Soc., 12(2), 5-11 (1995).
7. Y. C. Kim, The Synthesis of Naphthothiazolo Carbocyanine Dye, J. Kor. Oil Chem. Soc., 13(1), 31-39 (1996).
8. Y. C. Kim, The Synthesis of 9-Phenyl-3,3'-Bis(3-Sulfopropyl)-4,5,4',5'-

- Naphthothiazolo Carbocyanine Triethyl Ammonium Salt, J. Kor. Oil Chem. Soc., 13(3), 73-81 (1996).
9. Y. C. Kim, The Synthesis of Green - Sensitizing Dye for Photographic Emulsion, J. Kor. Oil Chem. Soc., 14(2), 57-64 (1997).
10. Y. C. Kim, The Synthesis of Red - Sensitizing Dye for Color Photography, J. Kor. Oil Chem. Soc., 18(2), 136-141 (2001).