

## 다양한 상대 양이온을 갖는 Cy3 염료의 제조 및 특성 연구

이상동, 현동균, 정연태<sup>a</sup>

부경대학교 이미지시스템공학과

### Preparation and Characterization of Cy3 Dye with Various Counter Cations

Sang Dong Lee, Dong Kyouon Hyun, and Yeon Tae Jeong<sup>a</sup>

Department of Image Science & Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

(Received December 18, 2014; Revised March 18, 2015; Accepted April 3, 2015)

**Abstract:** In this research, we focused on the development of cy3 dye with high thermal stability and good solubility for LCD color filter. Cy3 dyes were prepared through the synthetic procedure of two steps. The synthesized cy3 dyes were characterized by using NMR, FT-IR, UV/Vis spectroscopy, and TGA. These cy3 dyes showed maximum absorption wave length ( $\lambda_{max}$ ) in the range of 549~555 nm in UV/Vis spectrum. And we confirmed that solubility characteristics and thermal stability of cy3 dyes were dependent on the structure of counter cation. Cy3 dyes with methyl counter cation and ethyl counter cation have good solubility in organic solvents such as chloroform, ethanol, and PGME. Moreover, Cy3 dye with ethyl counter cation gave excellent thermal stability in TGA thermograms. And Cy3 dye with ethyl counter cation showed good result in photoresist film test.

**Keywords:** Cyanine dye, Cy3, LCD color filter, Maximum absorption wavelength, Solubility characteristics, Thermal stability

### 1. 서론

오늘날에 디스플레이 화질 향상에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 디스플레이 분야 중 LCD의 경우에 color filter를 통하여 색의 구현이 이루어진다. 지금까지는 LCD color filter의 RGB 구현을 위하여 대부분 안료가 사용되어 왔다 [1,2]. 안료는 뛰어난 열 안정성을 가지고 있지만 용매에 녹지 않아 용매에 분산시켜 입자 상태로 사용하기 때문에 색의 대비가 좋지 않고 명암이 선명하지 않아 색감이 좋지 않은 단점을 가지고 있다 [3]. 염료는 그 반대로 용매에 녹아 들어가 선명한 색감을 보여주고 물 흡광계수가 뛰어나지만 열

안정성의 특성은 좋지 않아서 LCD color filter에 활용되지 못하였다 [4,5]. 그렇기 때문에 염료의 열적 안정성을 높이는 동시에 좋은 용해도를 그대로 유지할 수 있다면 충분히 활용 가치가 있는 재료가 될 것으로 예상된다. LCD color filter에 사용되기 위해 염료가 가지고 있어야 할 특성은 photoresist 공정을 견디기 위한 열 안정성을 가져야하고 동시에 적절한 용해도 특성 또한 유지하고 있어야 한다 [3,6]. 이러한 이유로 LCD color filter용 염료를 개발하기 위해서는 열 안정성과 용해도를 조절하는 것이 관건이다. 지금까지 cy3 염료는 메틸 양이온을 상대 양이온으로 갖는 구조만 알려져 있다. 이런 cy3 염료는 red 색상을 나타내며, 흡수 밴드의 선폭이 굉장히 좁고, 물 흡광계수가 매우 크지만, 열 안정성과 용해도 특성이 좋지 않아, LCD color filter용 염료로 사용하는데 한계가 있었다.

본 연구에서는 이렇게 분광학적인 특성이 우수한 cy3 염료를 LCD color filter용 염료로 사용하기 위하여, cy3 염료의 상대 양이온을 변화시켜서 생성되는

a. Corresponding author; [ytjeong@pknu.ac.kr](mailto:ykjeong@pknu.ac.kr)

cy3 염료의 이온결합 특성을 조절하여, 얻어지는 cy3 염료의 열 안정성과 용해도 특성을 조절하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시약 및 분석기기

2,3,3-Trimethyl indolenine, iodoethane, 1-iodobutane, 2-iodopropane, benzyl bromide, triethyl orthoformate는 Alfa Aesar사에서 구입하여 사용하였고, iodomethane, acetic anhydride는 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. FT-IR spectrum 측정을 위한 기기는 Thermo사의 Licolet 380를 사용하였고, UV/VIS spectrophotometer 측정은 Shimaduz사의 UV-2450를 사용하였다.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum 측정은 JEOL사의 JNM ECP-400기기를 사용하였고, TGA 분석을 위한 기기는 PERKIN-ELMER사의 TGA 7을 사용하였다. 녹는점은 Electrothermal - 9100 (Japan) 기기를 사용하여 측정하였다.

### 2.2 Cy3 염료의 합성

#### 1a의 합성

2,3,3-Trimethyl indolenine (477 mg, 3 mmol)을 50 mL 플라스크에 넣고, 여기에 반응을 위한 iodomethane (1,269 mg, 9 mmol)과 용매를 목적으로 acetonitrile (20 mL)을 첨가하여 reflux 상태에서 24시간 반응을 진행하였다 [7]. 반응이 완료된 후 회전증발기를 이용하여 용매를 증발시키고 hexane으로 씻어 침전물을 걸러내었다.

#### 1b의 합성

1a (496 mg, 2.9 mmol)를 50 mL 플라스크에 넣고, 여기에 용매를 목적으로 acetic anhydride (10 mL)를 넣고 110°C로 가열한 상태에서 반응을 위한 triethyl orthoformate (429 mg, 2.9 mmol)를 첨가하였다. 그 상태에서 4시간 동안 반응을 진행하여 반응이 완료된 후, 상온으로 반응 혼합물을 식혔다. 반응 혼합물에 나타난 침전물을 감압 필터를 이용하여 걸러내어 chloroform과 hexane, 1:1(v/v) 비율에서 재결정한 뒤, 완전히 말려 순수한 물질을 얻었다.

m.p: 227~228°C, FT-IR : 2,980 (C-H, aromatic), 1,717 (C=N), 1,545 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO);  $\delta$  1.69 (s, 12 H), 3.65 (s, 6 H),

6.47 (d, 2 H), 7.30 (d, 2 H), 7.45 (t, 4 H), 7.64 (d, 2 H), 8.34 (t, 1 H).

#### 2a의 합성

2,3,3-Trimethyl indolenine (477 mg, 3 mmol)을 50 mL 플라스크에 넣고, 여기에 반응을 위한 benzyl bromide (513 mg, 3 mmol)와 용매를 목적으로 acetonitrile (20 mL)을 첨가하여 reflux 상태에서 48시간 반응을 진행하였다 [8,9]. 반응이 완료된 후 회전증발기를 이용하여 용매를 증발시키고 hexane으로 씻어 침전물을 걸러내었다.

#### 2b의 합성

2a (712 mg, 2.9 mmol)를 50 mL 플라스크에 넣고, 여기에 용매를 목적으로 acetic anhydride (10 mL)를 넣고 110°C로 가열한 상태에서 반응을 위한 triethyl orthoformate (429 mg, 2.9 mmol)를 첨가하였다. 그 상태에서 4시간 동안 반응을 진행하여 반응이 완료된 후, 상온으로 반응 혼합물을 식혔다. 반응 혼합물에 나타난 침전물을 감압 필터를 이용하여 걸러내어 chloroform과 hexane, 1:1(v/v) 비율에서 재결정화 한 뒤, 완전히 말려 순수한 물질을 얻었다.

m.p: 230~231°C, FT-IR : 2,972 (C-H, aromatic), 1,719 (C=N), 1,549 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO);  $\delta$  1.69 (s, 12 H), 5.45 (s, 2 H), 6.43 (d, 2 H), 7.25 (m, 2 H), 7.33 (m, 4 H), 7.38~7.42 (m, 10 H), 7.69 (d, 2 H), 8.36 (t, 1 H).

#### 3a의 합성

2,3,3-Trimethyl indolenine (477 mg, 3 mmol)을 50 mL 플라스크에 넣고, 여기에 반응을 위한 iodoethane (1,395 mg, 9 mmol)과 용매를 목적으로 acetonitrile (20 mL)을 첨가하여 reflux 상태에서 24시간 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후 회전증발기를 이용하여 용매를 증발시키고 hexane으로 씻어 침전물을 걸러내었다.

#### 3b의 합성

3a (541 mg, 2.9 mmol)를 50 mL 플라스크에 넣고, 여기에 용매를 목적으로 acetic anhydride (10 mL)를 넣고 110°C로 가열한 상태에서 반응을 위한 triethyl orthoformate (429 mg, 2.9 mmol)를 첨가하였다. 그 상태에서 4시간 동안 반응을 진행하여 반

응이 완료된 후, 상온으로 반응 혼합물을 식혔다. 그리고 반응 혼합물에 물을 1:1(v/v) 비율로 섞어 침전물을 생성하였다. 반응 혼합물에 나타난 침전물을 감압 필터를 이용하여 걸러내어 chloroform과 hexane, 1:1(v/v) 비율에서 재결정화 한 뒤, 완전히 말려 순수한 물질을 얻었다.

m.p: 269~270°C, FT-IR : 2,971 (C-H, aromatic), 1,717 (C=N), 1,538 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO);  $\delta$  1.35 (t, 6 H), 1.69 (s, 12 H), 4.19 (q, 4 H), 6.56 (d, 2 H), 7.32 (d, 2 H), 7.45 (t, 4 H), 7.67 (d, 2 H), 8.37 (t, 1 H).

#### 4a의 합성

2,3,3-Trimethyl indolenine (477 mg, 3 mmol)을 50 mL 플라스크에 넣고, 여기에 반응을 위한 1-iodobutane (552 mg, 3 mmol)과 용매를 목적으로 acetonitrile (20 mL)을 첨가하여 reflux 상태에서 24 시간 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후 회전증발기를 이용하여 용매를 증발시키고, hexane으로 씻어 침전물을 걸러내었다.

#### 4b의 합성

4a (615 mg, 2.9 mmol)를 50 mL 플라스크에 넣고, 여기에 용매를 목적으로 acetic anhydride (10 mL)를 넣고 110°C로 가열한 상태에서 반응을 위한 triethyl orthoformate (429 mg, 2.9 mmol)를 첨가하였다. 그 상태에서 4시간 동안 반응을 진행하여 반응이 완료된 후, 상온으로 반응 혼합물을 식혔다. 반응 혼합물에 나타난 침전물을 감압 필터를 이용하여 걸러내어 chloroform과 hexane, 1:1(v/v) 비율에서 재결정화 한 뒤, 완전히 말려 순수한 물질을 얻었다.

m.p: 183°C, FT-IR : 2,971 (C-H, aromatic), 1,717 (C=N), 1,539 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO);  $\delta$  0.95 (t, 6 H), 1.45 (m, 4 H), 1.71 (s, 12 H), 1.72 (m, 4 H), 4.14 (t, 4 H), 6.59 (d, 2 H), 7.31 (t, 2 H), 7.46 (q, 4 H), 7.65 (d, 2 H), 8.37 (t, 1 H).

#### 5a의 합성

2,3,3-Trimethyl indolenine (477 mg, 3 mmol)을 50 mL 플라스크에 넣고, 여기에 반응을 위한 2-iodopropane (1,521 mg, 9 mmol)과 용매를 목적으로 acetonitrile (20 mL)을 첨가하여 reflux 상태에서 72시간 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후 회전

증발기를 이용하여 용매를 증발시키고 hexane으로 씻어 침전물을 걸러내었다.

#### 5b의 합성

5a (242 mg, 1.2 mmol)를 50 mL 플라스크에 넣고, 여기에 용매를 목적으로 acetic anhydride (10 mL)를 넣고 110°C로 가열한 상태에서 반응을 위한 triethyl orthoformate (177 mg, 1.2 mmol)를 첨가하였다. 그 상태에서 4시간 동안 반응을 진행하여 반응이 완료된 후, 상온으로 반응 혼합물을 식혔다. 반응 혼합물에 나타난 침전물을 감압 필터를 이용하여 걸러내어 chloroform과 hexane, 1:1(v/v) 비율에서 재결정화한 뒤, 완전히 말려 순수한 물질을 얻었다.

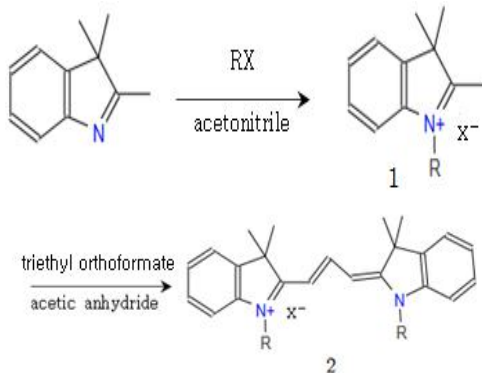
m.p: 259~260°C, FT-IR : 2,971 (C-H, aromatic), 1,717 (C=N), 1,539 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO);  $\delta$  1.62 (d, 12 H), 1.69 (s, 12 H), 4.90 (m, 2 H), 6.70 (d, 2 H), 7.32 (m, 2 H), 7.42 (m, 2 H), 7.65 (q, 4 H), 8.37 (t, 1 H).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Cy3 염료의 합성 및 구조 확인

RX	1a ~ 5a	Cy3 Dye	Yield	Mp(°C)
$\text{I}-\text{CH}_3$			60%	227~228
			54%	230~231
$\text{I}-\text{CH}_2\text{CH}_3$			70%	269~270
			50%	183~184
			30%	259~260

Fig. 1. Structure of cy3 dye.



**Scheme 1.** The synthetic procedure and structure of cy3 dye with different counter cation.

합성은 2단계 반응으로, 첫 단계에서 2,3,3-trimethyl indolenine과 할로젠 화합물을 반응시켜 N-alkylated 2,3,3-trimethyl indolenine을 합성하였다.

두 번째 단계에서는 첫 단계에서 얻어진 N-alkylated 2,3,3-trimethyl indolenine을 triethyl orthoformate와 반응시켜 cy3 염료를 합성하였고, 그 합성 과정과 결과를 scheme 1, 그림 1에 나타내었다. 합성된 cy3 염료들을 <sup>1</sup>H-NMR과 IR을 이용하여 구조를 확인하였다.

### 3.2 Cy3 염료의 용해도 특성

LCD color filter용 염료로 적용되기 위해서는 용매에 3 wt% 이상의 용해도를 가져야 하기 때문에 몇 가지 일반적인 유기용매에 대한 용해도를 측정하였다. 용해도 특성을 조사하기 위하여 많은 종류의 다른 용매들을 사용하였으며, 이 논문에는 결과가 좋은 용매들을 나타내었다. PGME (propylene glycol monomethyl ether)와 PGMEA (propylene glycol monomethyl ether acetate)는 실제 LCD color filter의 photoresist 공정에 주로 사용되는 용매이기 때문에 함께 비교하였다.

표 1에 다양한 상대 양이온을 갖는 cy3 염료의 용해도 측정 결과를 나타내었다. 그 결과, 벤질을 상대 양이온으로 가지는 2b를 제외한 나머지 cy3 염료들은 ethanol에서 3 ~ 5 wt% 용해되는 특성을 보여주었고, chloroform에서는 5 wt% 이상 용해되는 특성을 보여주었다. 메틸과 에틸을 상대 양이온으로 가지는 1b와 3b는 비슷한 용해도 특성을 보여주었고, 상대적으로 다른 cy3 염료에 비해서 좋은 용해도 특성을 보여주었다.

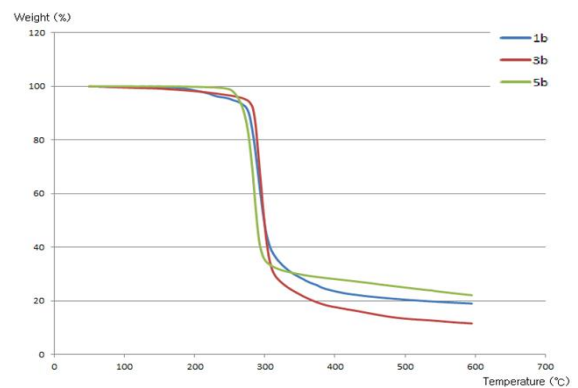
**Table 1.** Solubility of cy3 dye with different counter cation.

Cy3	Chloroform	Ethanol	PGME	PGMEA
1b	●	●	○	△
2b	○	△	×	×
3b	●	●	○	△
4b	●	○	×	×
5b	●	●	△	×

Solubility: ≥ 5 wt%(●), 3 ~ 5 wt%(○), 1 ~ 3 wt%(△), < 1 wt%(×)

### 3.3 Cy3 염료의 열적 특성

LCD color filter는 photoresist 공정을 주로 이용하여 제조하는데, 그 과정에서 고온으로 열처리하는 후열처리 공정이 있다 [10]. 그러므로 LCD color filter용 염료는 이러한 후열처리 공정을 견딜 수 있는 열적 안정성을 가져야 한다. 합성한 다른 상대 양이온을 갖는 cy3 염료 자체의 열적 안정성을 측정하기 위하여 열 중량 분석(TGA)을 수행하였으며, 얻어진 결과를 그림 2에 나타냈다. 용해도가 비교적 나빴던 2b와 녹는 점이 매우 낮았던 4b는 제외하였다.



**Fig. 2.** TGA result of cy3 dye with different counter cation.

그 결과, 메틸 상대 양이온을 갖는 1b는 240°C까지는 현저한 중량 감소를 보이지 않고, 에틸을 상대 양이온으로 갖는 3b는 290°C까지는 현저한 중량 감소 없이 안정성을 나타내어, 1b보다 뛰어난 열 안정성을 보여주었다. 5b의 경우 중량을 거의 일정하게 유지하다가 250°C에서 매우 급격하게 중량이 감소하여 250°C 이상의 온도에서는 1b, 3b보다 열 안정성이 좋지 않았다.

### 3.4 Cy3 염료의 분광 특성

제조한 cy3 염료를 chloroform에 녹여 UV/Vis spectrophotometer 분석을 수행하여 결과를 그림 3에 나타내었다.

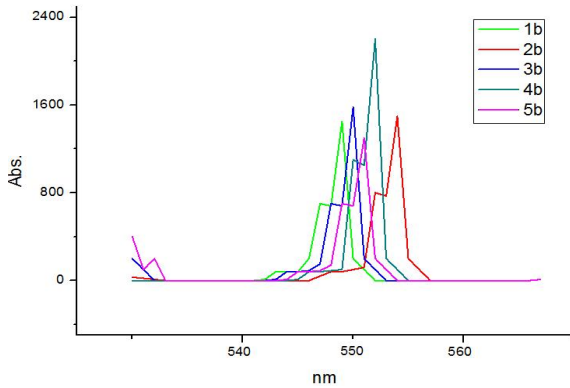


Fig. 3. UV/Vis spectra of cy3 dye in chloroform.

UV/Vis 스펙트럼에서 얻어진 최대 흡수 파장과 몰 흡광계수를 계산하여 표 2에 나타내었다.

Table 2. The optical properties of cy3 dye with different counter cation.

Cy3	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (L/cm $\cdot$ mol)
1b	549	$1.955 \times 10^5$
2b	555	$2.277 \times 10^5$
3b	551	$1.979 \times 10^5$
4b	553	$1.480 \times 10^5$
5b	552	$1.060 \times 10^5$

제조한 cy3 염료 모두가 최대 흡수 파장은 큰 차이가 없이, 549 nm ~ 555 nm의 파장영역에서 흡수를 나타내어, 상대 양이온이 cy3 염료의 최대 흡수 파장에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 메틸 양이온을 갖는 1b와 에틸 양이온을 갖는 3b의 경우, 몰 흡광계수는 거의 200,000 L/cm $\cdot$ mol로 비슷하였다.

### 3.5 Cy3 염료의 film 안정성 테스트

LCD color filter는 photoresist 공정을 통하여 제

조되므로, LCD color filter용 염료는 자체의 열적 안정성도 중요하지만 photoresist 필름 안에서의 열적 안정성이 중요하다. 서로 다른 상대 양이온을 갖는 cy3 염료(1b, 3b, 5b)의 열적 안정성을 LDPE (low density polyethylene) 필름에서 측정하였다. DCM (dichloromethane) 용매에 cy3 염료를 3 wt%로 용해하고 난 다음, 그 용액과 LDPE (low density polyethylene) 용액을 1:1(v/v) 비율로 교반을 통하여 완전하게 혼합하였다.

DCM 용매에 용해시킨 것은 cy3 염료의 DCM과 chloroform에 대한 용해도 성질은 유사하게 측정되었으나 이용의 용이성 때문에 DCM을 사용하였다. 이 혼합 용액을 spin coater를 이용하여 유리판에 코팅하여 필름을 제조하였다. 이렇게 제조한 유리판을 100°C에서 1분 40초 동안 전열처리를 하고, 230°C에서 20분 동안 후열처리를 진행하고 난 다음에 측정된 색좌표 값과 색차 값을 표 3에 나타내었다.

Table 3. Thermal stability in LDPE film of cy3 dye with different counter cation.

	Baking	L*	a*	b*	$\Delta E$
1b	pre	44.74	78.98	77.03	1.60
	post	44.03	78.21	75.82	
3b	pre	52.07	77.66	89.55	1.49
	post	52.72	76.80	90.58	
5b	pre	57.01	74.87	96.86	23.82
	post	66.33	53.18	100.00	

메틸 상대 양이온을 가지는 1b의 경우, LDPE 필름으로 제작하여 230°C에서 20분 동안 후열처리를 진행하고 난 다음에 측정된 색차 값이 1.60으로 나타났으며, 3b의 경우에는 색차 값이 1.49로 측정되었다. 3b는 1b보다 색차 값이 더 작게 나타나 TGA 분석 결과와 일치되게 더 우수한 열 안정성을 보여주었다. 5b가 매우 큰 색차 값을 나타내는 이유를 완전하게 설명할 수는 없지만, TGA 분석 결과로 봤을 때, 250°C에서 중량이 급격하게 감소하였다.

Photoresist 공정에서 고온에 지속적으로 노출되었을 때 240°C~250°C의 높은 온도가 나타날 수 있는데, 이 때문에 색차 값이 다소 발생한 것으로 추정해 본다 [11].

#### 4. 결론

다양한 상대 양이온을 갖는 cy3 염료의 특성을 알아보기 위해 서로 다른 상대 양이온을 갖는 cy3 염료들을 합성해 보았다. 합성한 화합물들을  $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 구조 분석하고 용해도 특성과 열적 특성을 분석해 보았다.

벤질을 상대 양이온으로 가지는 2b를 제외하고 나머지 cy3 염료들은 chloroform 용매에서는 5 wt% 이상의 용해도를 나타내었다. 메틸과 에틸을 상대 양이온으로 갖는 1b와 3b는 거의 대부분의 용매에서 3 wt% 용해되어, 우수한 용해도 특성을 나타내었다. TGA 분석에서, 에틸 양이온을 갖는 3b가 290°C까지 현저한 중량 감소 없이 가장 우수한 열 안정성을 보여주었다. 최대 흡수 파장은 다른 상대 양이온에 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 몰 흡광계수는 메틸 양이온을 갖는 1b와 에틸 양이온을 갖는 3b의 경우, 거의 200,000 L/cm $\cdot$ mol로 큰 값을 나타내어, 매우 우수한 분광 특성을 가짐을 확인하였다.

이 연구를 통하여, 상대 양이온을 조절하여 cy3 염료의 용해도 특성과 열 안정성을 조절할 수 있음을 확인하였다. 특히, 에틸을 상대 양이온으로 가지는 3b는 용해도가 특성이 우수하고 에틸기가 치환되면서 기존의 메틸기 보다 질소 양이온을 더 안정시켜 이온결합 성질을 증가하게 하여 뛰어난 열 안정성을 나타내어 LCD color filter에도 적용될 수 있는 가능성을 보였다.

#### REFERENCES

- [1] J. Choi, W. S. Lee, J. W. Namgoong, T. M. Kim, J. P. Kim, *Dyes and Pigments*, **99**, 357 (2013).
- [2] H. Y. Shin, Y. I. Park, S. H. Kim, B. K. An, and J. W. Park, *Nanoscale Research Letters*, **7**, 635 (2012).
- [3] K. Wang, C. Wang, and C. Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **431**, 114 (2013).
- [4] W. G. Choi and Y. T. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **26**, 528 (2013).
- [5] H. Y. Lee, J. H. Kim, J. S. Yoo, J. H. Bae, C. Yoon, and J. H. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **35**, 659 (2014).
- [6] M.M.M. Raposo, A.M.R.C. Sousa, and A.M.C. Fonseca, *G Kirsch-Tetrahedron*, 8246 (2005).
- [7] J. Gu, U. R. Anumala, F. L. Monte, T. Kramer, R. H. von Hauben, J. Holzer, V. Goetschy-Meyer, G. Mall, I. Hilger, C. Czech, and B. Schmidt, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **22**, 7667 (2012).
- [8] A. R. Tyler, A. Okoh, C. L. Lawrence, V. C. Jones, C. Moffatt, and R. B. Smith, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **64**, 222 (2013).
- [9] F. Song, X. Peng, E. Lu, R. Zhang, X. Chen, and B. Song, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **168**, 53 (2004).
- [10] P.T.Y. Feng and D. Li, *Dyes and Pigments*, **90**, 253 (2011).
- [11] J. H. Kwon, J. Y. Lee, I. J. Jung, J. H. Hyung, K. H. Baek, T. J. Jeong, E. J. Cho, S. W. Kim, N. G. Choi, and S. Y. Kim, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, **42**, 1358 (2011).