

## 천연색 사진용 Magenta 발색제의 합성과 발색현상에 관한 연구

김영찬<sup>†</sup> · 이병대<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>중부대학교 화장품과학과

<sup>\*</sup>위덕대학교 보건학부

(2005년 11월 10일 접수 ; 2006년 2월 28일 채택)

### A Study on the Synthesis of Magenta Coupler for Color Photograph and Color Development

Yeoung-Chan Kim<sup>†</sup> · Byung-Dae Lee<sup>\*</sup>

<sup>†</sup> Department of Cosmetic Science, Joongbu University, Kumsan 312-702, Korea

<sup>\*</sup> Division of Health, Uiduk University, Gyeongju 780-713, Korea

(Received November 10, 2005 ; Accepted February 28, 2006)

**Abstract** : In this paper, magenta coupler was prepared by the reaction of 1-(2,4,6-Trichlorophenyl)-3-(5-amino-2-chloroanilino)-5-pyrazolone with 2,4-di-tert-pentyl-phenoxy butanoyl chloride in the presence of pyridine. The product was identified by using various analytical tools such as melting point, elemental analyzer, IR spectrophotometer, UV-Vis spectrophotometer and GC-mass spectrometer. The reaction of magenta coupler with CD-3 (color development agent) was shown magenta color.

**Keywords** : magenta coupler, magenta color, color development agent.

### 1. 서론

최근 연구동향에 의하면 전자 영상기술의 발달로 사진영상 시스템의 전자응용 기술이 정보 기록매체에 응용이 되고 있는 실정이다. 또한, 전자기술의 발달로 발광다이오드(light emitting diode)의 광원을 사용하여 색 256계조(1670만색)의 표현이 디지털 노광기술로 가능하게 되었다. 은염사진의 화상정보는 광 헤드로 이용되고 있으며, 발광다이오드의 광원은 이 점에서 우수하

다는 것이 밝혀지고 있다. 그리고 현재 컬러 사진에 사용되고 있는 청색 발광다이오드는 충분한 광량을 나타내고 있다. 전자사진은 근적외광(810nm), 적색광(660nm), 황색광(570nm)의 3색에 대한 발광다이오드를 사용하여 은염사진에 응용하고 있다. 할로겐화은은 청색광의 고유한 흡수를 갖지만 증감 색소를 할로겐화은에 흡착 시킴으로서 청색에서 적외영역까지 자유롭게 감광파장을 제어할 수 있다. 색소상을 형성시키는 color 감광재료에서 상색소를 생성시키는데 가장 일반적으로 이용되고 있는 물질은 발색제(coupler)라 불리워진다[1-3]. 발색제는 발색현상주약의 산화물과 반응하여 색소로 될 수 있는

<sup>†</sup> 주저자 (e-mail : yckim@joongbu.ac.kr)

유색 또는 무색의 물질로서 Fischer에 의하여 개발될 당시엔 유색형태의 발색제와 구별하기 위하여 무색인 발색제라 불렀다. 천연색 감광재료에 이용될 수 있는 발색제들은 red, green, blue의 색광에 cyan, magenta, yellow의 색소가 생성되는 물질이다. 발색제를 이용하는 천연색 감광재료는 크게 두 종류로 나누어지는데 유제 중에 발색제가 포함되는 내식형과 발색제가 유제 중에 포함되지 않고 현상액 중에 포함된 외식형이 있다. 내식형 천연색 감광재료의 유제층은 yellow dye를 형성하는 발색제를 포함시킨 유제층과 magenta dye를 형성하는 발색제를 포함시킨 유제층 및 cyan dye를 형성하는 발색제를 포함시킨 유제층이 각각 한 지지체 위에 다중도포 되어져 있다. 이런 시스템의 감광재료를 현상처리하게 되면 고착된 젤라틴이 팽윤하여 유제 중에 있는 발색제들이 다른 층으로 확산하게 되어 색의 오염과 농도변화가 일어나는데 이러한 현상을 증간효과라 한다. 따라서 발색제의 증간확산은 색화상에 악영향을 미치므로 발색제의 증간확산방지를 강구해야 한다. 발색제의 증간확산방지를 위해서는 발색제의 크기를 증가시켜 젤라틴 분자사이를 통과하지 못하도록 하면 되지만 이때 생성된 색소의 입도가 거칠어져 문제가 발생될 수도 있다. 이런 문제점을 개선하는 데는 두가지 종류의 비확산형 발색제가 있다. 그 하나는 소위 Fischer type 또는 Agfa type으로 알려진 발색제들로 Wilhelm Schneider, Gustav Wilmans 그리고 공동연구자들에 의하여 개발된 발색제들이다. 이들 발색제는 긴탄화수소 사슬로 결합되어 있고 이것이 발색제의 증간확산방지 역할을 한다. 또한, 분자내에 긴탄화수소 사슬인 소수기와  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ 인 친수기가 결합되어 있어 유제 도포시 이 친수기가 젤라틴과 작용하여 점성이 증가되는 현상이 일어나 고속 균일 도포에 문제가 되며, 유제 제조 후 화상이 형성된 뒤 화상색소가 습기의 영향으로 퇴색되기 쉬운 결점을 가진다. 또 다른 하나는 Jelley-Vittum type, Kodak type 또는 protective type로 알려진 발색제이며, Kodak 사의 M. Martinez, E. E. Jelley, P. W. Vittum 등에 의하여 개발된 것으로 발색제를 유성의 protective shell에 넣어 유제 중에 분산시킬 수 있도록 한 것이다. 또한 확산방지기로 긴탄화수소 사슬기(ballasting group)들이 결합되어 있다. 실제 유제 제조시에는 발색제가

소수성의 긴탄화수소 사슬기를 갖기 때문에 이런 소수성 발색제들을 친수성인 젤라틴에 분산시키기 위해서는 유화제와 고비점 용제를 젤라틴 용액에 넣어 homogenizer로 잘 분산하면 protective type 발색제가 된다. 이런 종류의 발색제는 얻어진 화상이 소수성을 갖게 되어 보존성이 향상되고, Fischer type 발색제에 의해 생성된 침침한 색소화상보다 더 선명한 화상을 얻을 수 있다. 발색제가 갖추어야 할 성질은 비확산성외에도 은염에 악영향을 주지 않고, 현상제 산화물과 반응시는 활성적이며, 생성된 색소는 원하는 색상과 내구성을 가져야함은 물론 이상적인 스펙트럼(적, 녹, 청)의 1/3씩만을 흡수할 수 있는 감색색소가 바람직하다. 발색제의 종류는 기본적으로 yellow, magenta, cyan dye를 형성할 수 있는 것을 말한다. Yellow 발색제는 발색현상에 의하여 황색색소를 생성시키는 유색 또는 무색의 발색제들을 말하며, 발색제들의 색이 황색이라는 뜻은 아니다. Yellow 발색제는 발색현상시 흡수최대분광영역이 400~500nm인 것이 가장 이상적이다. 이 발색제의 대표적 구조는 카르보닐기에 의하여 활성화되는 메틸렌기를 갖거나 카르보닐기가  $-CONH-$  기로 치환된 구조를 하고 있다. Magenta 발색제는 분광영역이 500~600nm 사이에 흡수최대가 있으며, 분자구조에 카르보닐기와 시아놀기를 포함하고 있는 것과 피라졸론계이다[4-6]. Cyan 발색제는 흡수최대분광영역이 600~700nm인 색소를 형성시킬 수 있는 것이어야 한다. 이와 같은 발색제는 주로 페놀이나 나프톨의 유도체인데 분자구조에  $-CONH-R$  기를 가진다. 여기서 R은 탄화수소사슬이 8~24인 경우이며, 이 알킬기가 비확산성을 가진다[7]. 천연색 사진제조의 처리법을 천연색현상이라 부르며, 천연색현상의 원인이 되는 물질을 색형성체라 한다. Fischer는 이차발색현상에 의하여 색소를 형성하는 처리법으로 특허를 받았는데 이차발색현상이란 현상제의 산화물과 현상제 자신 또는 그 산화물이 아닌 제이화합물과의 결합에 의하여 색소가 형성되는 발색현상을 의미하며 이 물질을 유색 발색제라 하였다. 당시엔 p-amino-phenol 또는 p-phenylene diamine과 같은 현상제와 phenolic 화합물을 발색제로 하여 색소를 형성시켰다.

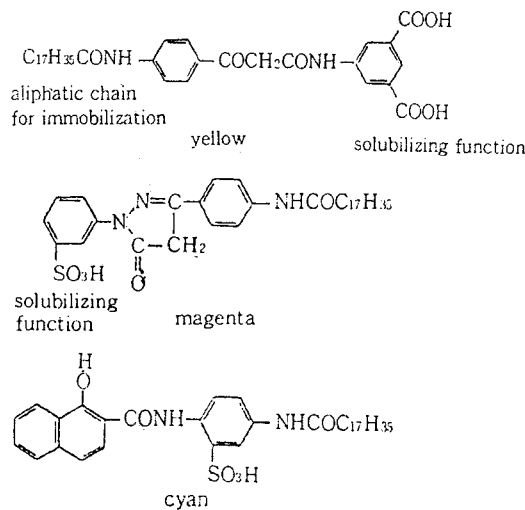
Fischer에 의한 발색현상은 다음과 같다[8].

1) 노광된 AgX + 발색현상제 →

금속은 + 현상제산화물

## 2) 현상제산화물 + 발색제 → 색소상형성

그는 현상제로서 *N,N*-diethyl-*p*-phenylene diamine과 발색제로서  $\alpha$ -naphthol을 사용하여 노광된 은염으로부터 cyan dye를 형성시킬 수 있음을 제시했다[9,10]. 이 경우에 한개의 색소 분자를 형성시키기 위해서는 현상제 분자의 아민기에서 두개의 수소와 발색제 분자에서 두개의 수소가 제거되어 노광된 AgBr에서 4개의 금속은과 4개의 HBr이 형성된다. 이처럼 한 분자의 색소를 형성하는데 4개의 Ag<sup>+</sup>가 환원되어야 하는 발색제를 4당량 발색제라 하며, 2개의 Ag<sup>+</sup>가 환원될 경우 2당량 발색제라 한다. 본 연구에서는 4당량 magenta 발색제를 합성하고 발색에 관한 조사를 하였다. 다음은 일반적으로 많이 사용되는 발색제를 Scheme 1에 나타내었다 [11].



Scheme 1. Molecular Structures of Yellow, Magenta and Cyan Coupler.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 연구에서 magenta 발색제를 합성하기 위하여 사용한 시약은 H. W. SANDS Co.(USA)의 2-(2,4-di-tert-pentyl-phenoxy) butyric acid와 1-(2,4,6-trichlorophenyl)-3-(5-amino-2-chloroanilino)-5-pyrazolone, 그리고 thionyl chloride와 pyridine은 Aldrich Chemical Co.(USA)를, 용매로서 사용한 methanol,

carbon tetrachloride, n-hexane, ethyl acetate, THF, heptane, benzene, dichloromethane은 E.P 급의 삼전화학사(Korea)를, 발색시험에 사용한 시약 중 현상제 CD-3은 Kodak Co.(USA)를, sodium bisulfite는 Shinyo Pure Chemicals Co.(Japan)를, potassiumpyrosulfate는 Aldrich Chemical Co.(USA)를, ammonia solution은 Junsei Chemical Co.(Japan)를, TLC plate은 Aldrich Chemical Co.(USA)를 각각 사용했다.

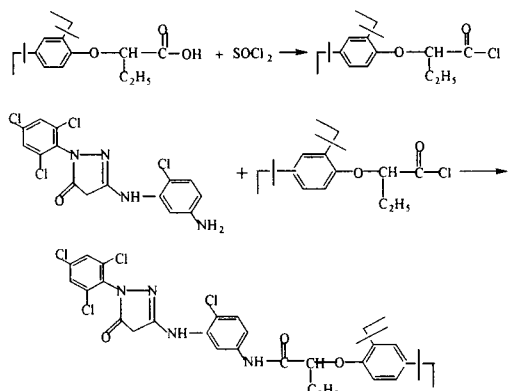
### 2.2. 분석기기

Magenta 발색제의 확인 및 분석을 위한 기기로 녹는점 측정에는 Electrothermal 1A 9100 MK3(Taiwan)을, 원소분석에는 Carlo Erba EA 1108(USA)을 사용하였으며, IR spectrum은 Shimadzu IR-435 spectrophotometer(Japan)를 사용하였다. 또한 GC-mass spectrum은 Shimadzu GC Mass QP1000(Japan)을 사용하여 측정하였다.

### 2.3. 합성

Magenta 발색제의 합성을 위해서 500mL 3-neck round bottom flask에 2-(2,4-di-tert-pentyl-phenoxy) butyric acid 32.05g(0.1mol)을 가한 후 carbon tetrachloride 85mL를 넣고 완전히 녹인다. 이때 반응온도를 60℃로 유지하면서 thionyl chloride 11.9g(0.1mol)을 서서히 적하시킨다. 반응시킨 후 반응 종결은 TLC로 확인하였고, 전개용매로는 n-hexane과 ethyl acetate 부피비가 1:1로 제조하여 사용하였다. 반응이 완결되면 감압 하에서 rotary evaporator로 용매를 제거하고 생성물을 습기가 배제된 용기에 밀폐 보관시킨다. 그 다음 반응을 준비하기 위하여 1000mL 1-neck round bottom flask에 1-(2,4,6-trichlorophenyl)-3-(5-amino-2-chloroanilino)-5-pyrazolone 40.44g(0.1mol)을 넣고 pyridine 360mL를 가하여 완전히 녹인다. 2,4-di-tert-pentyl-phenoxy butanoyl chloride 37.29g(0.11mol)을 THF 35mL에 풀어서 서서히 적하시킨다. 약 4시간 후 반응이 완결되면 TLC(전개용매, chloroform : acetone : ethanol = 6 : 1 : 0.1)로 확인하고 heptane 180mL를 가하여 부산물인 pyridinium salt를 침전시켜 여과하고 침전물을 제거한 다음 여액은 감압 하에서 rotary evaporator로 용매를 일부 제거하고 추가 용매로 n-hexane과

benzene을 선택하여 넣을 때 부피비가 3 : 1이 되도록 한다. 그 후 계속해서 증류하면 고체 생성물을 얻을 수 있고 이것을 다시 benzene에 녹여서 재결정하면 흰색의 결정을 얻을 수 있다. 또한, Magenta 발색제의 합성도표는 Scheme 2에 나타내었다.



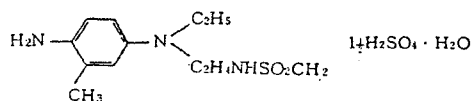
Scheme 2. Synthesis of magenta coupler.

### 2.4. Magenta 발색제의 발색현상 및 용매의 안정성

확산방지기 역할을 하는 ballasting group이 있는 magenta 발색제를 합성한 후 발색제의 색채를 알아 보기위하여 다음과 같은 발색현상 시험을 하였다.

첫째, 코닥사의 CD-3 발색현상주약 3g과 NaHSO<sub>3</sub> 3g을 증류수 100mL에 녹여 A용액을 만든다. 둘째, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 3g을 증류수 100mL에 녹여 B용액을 만든다. 발색현상을 확인하기 위하여 methanol에 녹인 발색제를 유리 모세관을 이용하여 TLC 판에 옮긴 후 합성시 생성물의 추적에 사용한 전개용매를 이용하여 전개시킨다. TLC 판에 전개된 발색제를 A용액에 몇초 동안 담구어 건조시키고, 다시 B용액에 몇초 동안 담구어 건조시킨다. 그리고 최종적으로 TLC

판에 전처리된 발색제를 암모니아수가 담긴 비이커 위에 접근시켜 암모니아를 흡수시키면 발색제가 반응하여 색채를 띠게 된다. 또한 발색제의 UV-Vis spectrum을 알아보기 위하여 발색제를 methanol에 녹여 A용액을 소량 넣어 교반하고, 다시 B용액을 소량 넣은 후 교반시켜 암모니아수를 소량 첨가하여 교반을 하면 발색된 용액과 고체를 얻을 수 있는데 발색된 생성물과 미반응물을 완전히 반응시키기 위해 이를 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용매를 첨가하여 교반하면 하층에서 발색된 생성물만을 추출해 낼 수 있다. 추출된 용액을 이용하여 용매에 대한 안정성과 UV-Vis spectrum을 UV-Vis spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. 그리고 본 실험에 사용한 코닥사의 CD-3 발색현상주약 분자구조는 Scheme 3에 나타내었다.



Scheme 3. Molecular Structures of 4-amino-3-methyl-N-(β-methylsulphonamidoethyl)aniline sesquisulphate.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Magenta 발색제의 분석결과

합성된 생성물의 수율, 녹는점 및 원소분석 결과는 Table 1에, IR spectrum, GC-mass spectrum은 Fig. 1, Fig. 2에 각각 나타내었다.

생성물의 IR spectrum은 반응이 되었음을 알려주는 -CONH-의 N-H 신축진동이 3436cm<sup>-1</sup> 부근에서 강하게 새로운 피크로 나타났고, 벤젠 환에 결합된 pentyl기의 C-H간 대칭 신축진동이 2988cm<sup>-1</sup>에서, pyrazolone ring의 C=O 신축

Table 1. Yield, Melting Point and Elemental Analysis of 1-(2,4,6-Trichlorophenyl)-3-[5-(2,4-Di-tert-pentylphenoxy)-Butanoylamino-2-Chloroanilino]-5-Pyrazolone

Product	Yield(%)	M.P.(°C)	Elemental Analysis : found (cal.)		
			C	H	N
Magenta Coupler	81.20	198	58.75 (59.50)	5.42 (5.71)	7.29 (7.93)

진동이  $1721\text{cm}^{-1}$ 에서,  $-\text{CONH}-$  간의  $\text{C}=\text{O}$  신축 진동이  $1620\text{cm}^{-1}$ 에서, 벤젠의 면내 골격진동이  $1600\text{cm}^{-1}$ 에서, trichlorophenyl 기의  $\text{C}-\text{Cl}$ 의 신축진동이  $818\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나 목적인 생성물임을 확인할 수 있었다. GC-mass spectrometer를 사용하여 측정한 spectrum은  $M^+$ 가 707로 확인되어 이론치(706.529)와 잘 일치함을 알 수 있어, 목적인 물질임을 확인하였다.

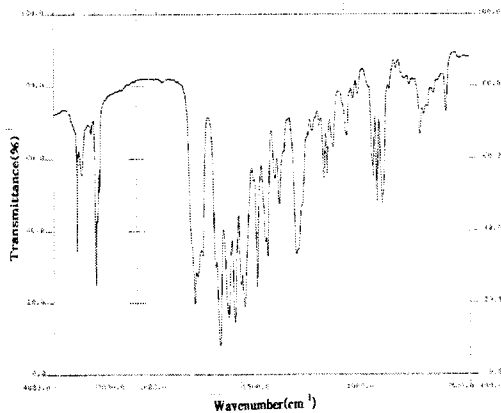


Fig. 1. IR spectrum of magenta coupler.

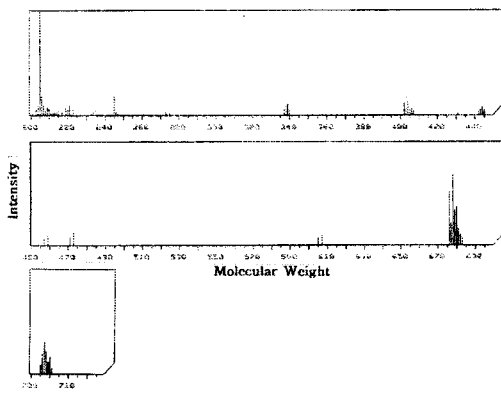


Fig. 2. Mass spectrum of magenta coupler.

### 3.2. 발색현상 및 용매에 대한 안정성 측정결과

발색현상주약으로 TLC 판에서 발색현상 시험을 한 결과 magenta 발색제의 고유한 색인 자홍색 계통의 색채를 얻었고[12], 이것을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  용매에 녹여 UV-Vis spectrophotometer를 사용하여 흡수 최대피크를 측정한 결과는 Fig. 3에서 나타난 바와 같이  $526\text{nm}$ 였으며, 이 용매에 대하여 각각 2시간마

다 측정하여 총 6시간 동안 안정성을 측정한 결과는 Fig. 4에 나타내었고,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  용매에 매우 안정하였다.

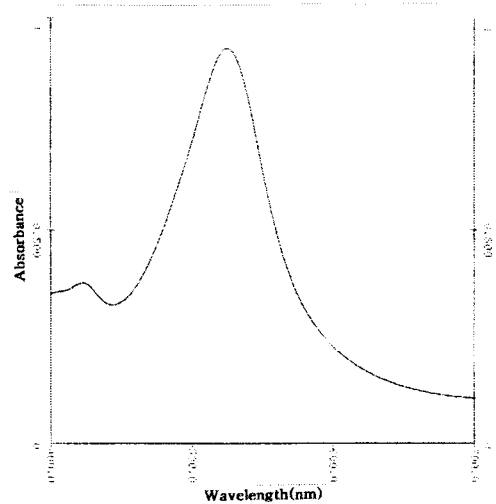


Fig. 3. UV-Vis spectrum of developed magenta coupler in dichloromethane.

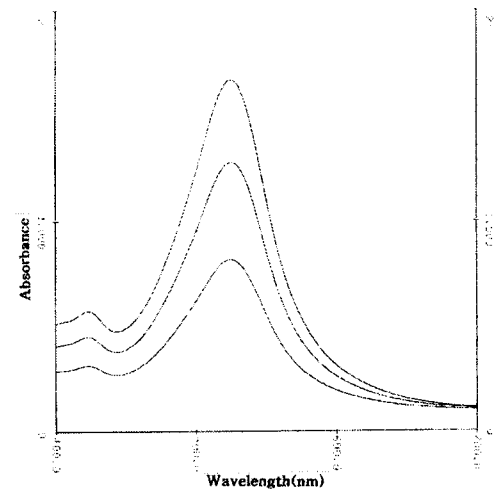


Fig. 4. UV-Vis spectrum stability of developed magenta coupler in dichloromethane.

## 4. 결론

Magenta 발색제에 대한 합성, 발색현상 및 용매의 안정성을 측정한 결과 다음과 같은 결론

을 얻었다.

1. 생성물의 분석을 위하여 CHN 원소분석기, IR spectrophotometer, GC-mass spectrometer로 측정된 결과 목적인 물질임을 확인하였고, 녹는점은 198°C였으며, 수율은 81.20%였다.
2. Magenta 발색제를 발색현상주약과 반응시켜 발색시험을 한 결과 전형적인 magenta 색인 자홍색 계통임을 확인하였고, 자외선 분광기로 측정된 흡수 최대피크값이 526nm로 나타나 목적인 발색제임을 알 수 있었다.
3. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용매를 사용하여 추출한 발색현상된 물질을 6시간 동안 안정성을 측정된 결과 매우 안정하였다.

### 참고문헌

1. R. Weimann, M. Geiger, C. Ly, K. Sinzger, B. Weber, and H. Wiesen, Color Photographic Print Material, U. S. Patent 6,890,707 (2005).
2. Y. Okawa, Progress of Photography in 2004 (2.2. Binder Materials for Photography), *Nippon Shashin Gakkaishi*, **68**, 206-208 (2005).
3. Y. Okawa, Progress of Photography in 2003 (3. Binder Materials for Photography), *Nippon Shashin Gakkaishi*, **67**, 240-241 (2004).
4. D. J. Tracy, Synthesis of 1-(2,4,6-Trichlorophenyl)-3-(3-nitro- and 2-chloro-5-nitroanilino)-5-pyrazolones, *J. Heterocyclic Chem.*, **16**, 1279-1280 (1979).
5. H. Kobayashi, M. Okuzawa, H. Kurono, Y. Okawa, and T. Ohno, Spectroelectrochemical Studies on the Formation Reaction Kinetics with an Arylthio Leaving Pyrazolone Magenta Coupler, *J. Imaging Sci.*, **38**, 28-31 (1994).
6. P. P. Spara and S. W. Cowan, Photographic Element Containing Pyrazoloazole Magenta Coupler and a Specific Anti-fading Agent, U. S. Patent 5,998,122 (1999).
7. B. H. Carroll, G. C. Higgins, and T. H. James, Introduction to Photographic Theory (The Silver Halide Process), First Edition, p. 219, John Wiley & Sons, New York (1980).
8. T. H. James, The Theory of the Photographic Process, Third Edition, pp. 390-393, The Macmillan Company, New York (1967).
9. L. K. J. Tong and C. M. Glesmann, Kinetics and Mechanism of Oxidative Coupling of p-Phenylenediamines, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 5164-5173 (1968).
10. S. Ikesu, H. Kobayashi, H. Tagai, Y. Kaneko, Y. Okawa, and T. Ohno, Study on Coupling Reaction Rate of Fused Heterocyclic Cyan Couplers, *Nippon Shashin Gakkaishi (J. Soc. Photogr. Sci. Tech. Jpn.)*, **57**, 353-358 (1994).
11. K. I. Jacobson and R. E. Jacobson, Imaging Systems, First Edition, pp. 68-69, John Wiley & Sons, New York (1976).
12. J. W. OH, Photographic Engineering, p. 305, Cheongmungak, Seoul (1991).