

## Cyan Coupler 중간체의 합성과 발색현상에 관한 연구

김영찬 · 손병청\*

\*홍익대학교 화학공학과

### Studies on the Synthesis of Intermediate Cyan Coupler and Color Development

Kim, Yeoung-Chan · Sohn, Byoung-Chung

\*Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University

(Received Oct. 15, 1996)

#### ABSTRACT

In this paper, intermediate cyan coupler was prepared by the reaction of 2-nitro-4,6-dichloro-5-methylphenol with Pd(5wt%).

The product was identified by using various analytical tools such as melting point, elemental analyzer, IR spectrophotometer and mass spectrometer.

The reaction of intermediate cyan coupler with CD-3(color development agent) was shown cyan color.

#### I. 서 론

최근 연구 동향에 의하면 전자영상기술의 발달로 사진영상시스템이 전자응용기술면에서 유용한 정보기록 매체로 응용이 되고 있는 실정이다.

또한, 전자기술의 발전으로 발광다이오드(light emitting diode) 광원을 사용하여 각각의 색 256계조(1670만색)의 표현이 가능한 디지털 노광기술이 사용되고 있다. 발광다이오드 광원은 은염사진에 화상정보를 써 보내는 광해도로서 이용되고 있으며, 성능면에서 우수하다는 것이 밝혀져 있다. 그리고 현재까지 칼라 사진에 필요한 청색 발광다이오드로 충분한 광량을 나타내고 있다. 전자사진은 근적외광(810nm), 적색광(660nm), 황색광(570nm)의 3색의 발광다이오드를

사용하여 은염사진의 분광 특성을 이것에 응용하고 있다.

할로겐화은은 청색광의 공유한 흡수를 갖지만 증감색소를 할로겐화은에 흡착시키므로서 청색으로부터 적외영역까지 자유롭게 감광과장을 제어할 수 있다.

색소상을 형성시키는 color 감광재료에서 상색소를 생성시키는데 가장 일반적으로 이용되고 있는 물질은 발색제(coupler)라 불리워진다. 발색제는 발색현상주약의 산화물과 반응하여 색소로 될 수 있는 유색 또는 무색의 물질로서 Fischer에 의하여 개발될 당시엔 color former와 구별하기 위하여 color coupler라 불리어졌다.

Color 감재에 이용될 수 있는 coupler들은 red, green, blue의 색광에 대하여 cyan, magenta, yellow의 색소가 생성되는 물질이어야 한다. 따라서

coupling에 의하여 색소가 생성되는 물질은 많지만 실제로 color 감재에 이용될 수 있는 발색제들의 종류는 그 수가 제한된다.

발색제를 이용하는 color 감재는 크게 두 종류로 나누어지는데 유제 중에 발색제가 포함되는 내식형과 발색제가 유제 중에 포함되지 않고 현상액 중에 포함된 외식형이 있다.

내식형 color 감재의 유제층은 yellow dye를 형성하는 발색제를 포함시킨 유제층과 magenta dye를 형성하는 발색제를 포함시킨 유제층 및 cyan dye를 형성하는 발색제를 포함시킨 유제층이 각각 한 base 위에 다중도포되어져 있다. 이런 system의 감재를 현상 처리하게 되면 binder인 젤라틴이 팽윤하여 유제중에 있는 발색제들이 다른층으로 확산하게 되어 색의 오염과 농도변화가 일어나는데 이러한 현상을 층간효과라 한다.

따라서 발색제의 층간확산은 색화상에 악영향을 미치므로 발색제의 층간확산방지를 강구해야 한다. 발색제의 층간확산을 방지하기 위해서는 발색제의 크기를 크게 하여 젤라틴 분자 사이를 통과하지 못하도록 하면 생성된 입도가 거칠어져 문제가 발생된다. 이런 문제점을 고려하여 실용적인 non-diffusion type coupler 종류를 두 가지로 나눌 수 있다. 그 하나는 소위 Fischer형 또는 Agfa형으로 알려진 발색제들로 Wilhelm Schneider, Gustav Wilmans 및 그들의 공동연구자에 의하여 개발된 발색제들이다. 이들 발색제들은 긴탄화수소사슬로 결합되어 있으며 바로 이것이 발색제의 층간확산방지 역할을 한다. 이들 발색제들은 분자내에 긴탄화수소사슬인 소수기와  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ 인 친수기가 결합되어 있어 유제도포시 이 친수기가 젤라틴과 작용하여 점성이 증가되는 현상이 일어나 고속 균일한 도포에 문제가 되며, 유제제조 후 화상이 형성된 뒤 상색소가 습기의 영향으로 퇴색되기 쉬운 결점을 가진다.

또 다른 하나는 Jelley-Vittum형, Kodak형 또는 protective형으로 알려진 발색제이며, Kodak회사의 M. Martinez; Edwin E. Jelley; Paul W. Vittum 등에 의하여 개발된 것으로 발색제를 유성의 protective shell에 넣어 유제 중에 분산시킬 수 있도록 한 것이다. 또한 확산방지기로서 ballasting group들이 결합되어 있다. 실제 유제제조시에는 발색제가 소수성

의 ballasting group들을 갖기 때문에 이런 소수성 발색제들을 젤라틴과 같은 친수성 binder 중에 분산시키기 위해서는 유화제가 고비점용제를 젤라틴 용액에 넣어 homogenizer로 잘 분산되도록 하는 것을 protective type coupler라 부른다.

이런 종류의 발색제는 유상(oil type)이므로 사진유제에 의하여 얻어진 화상은 소수성을 갖게 되어 보존성이 향상되고, Fischer형의 coupler에 의해 생성된 침침한 색소상보다 더 선명한 색소화상을 얻을 수 있다.

발색제가 갖추어야 할 성질은 비확산성의외에도 은염에 악영향을 주지않으며, 현상제산화물과 반응시는 활성적이며, 생성된 색소는 원하는 색상과 내구성을 가져야 함을 물론 이상적인 spectrum(적, 녹, 청)의 1/3씩만을 흡수할 수 있는 감색색소가 생성되는 것이 바람직하다.

발색제의 종류는 기본적으로 yellow, magenta, cyan dye를 형성할 수 있는 것을 말한다.

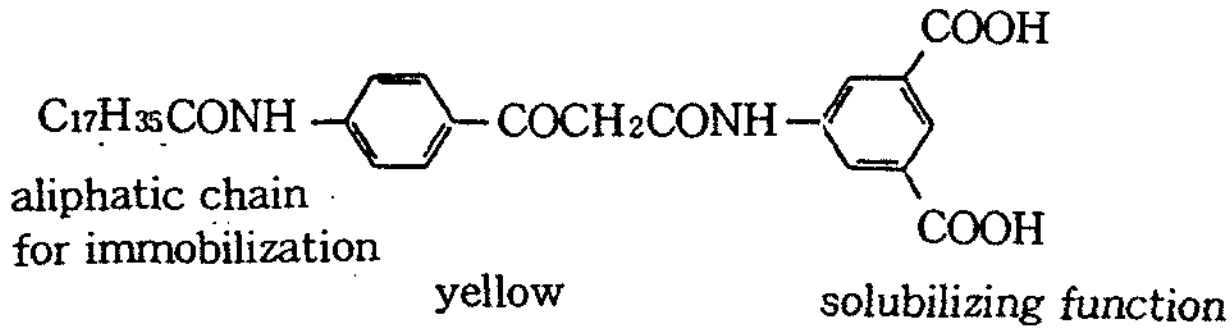
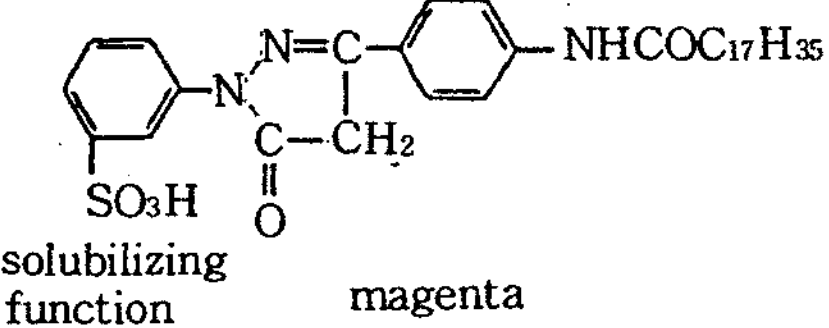
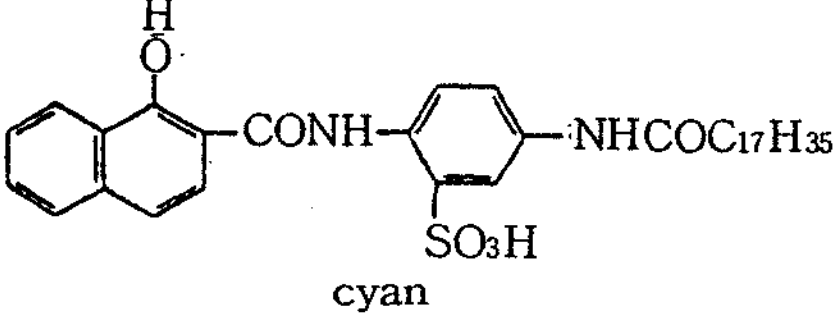
Yellow coupler는 발색현상에 의하여 황색색소를 생성시키는 유색 또는 무색의 발색제들을 말하며, 발색제들의 색이 황색이라는 뜻은 아니다. Yellow coupler는 발색현상시 흡수최대분광영역이 400~500nm인 것이 가장 이상적이다. 이 발색제의 대표적 구조는 carbonyl기에 의하여 활성화되는 methylene기를 갖거나 carbonyl기가  $-CO-NH-$ 기로 치환된 구조를 하고 있다.

Magenta coupler는 분광영역이 500~600nm 사이에 흡수최대가 있으며, 분자구조에 carbonyl기와 cyanol기를 포함하고 있는 것과 pyrazolone계이다.

Cyan coupler는 흡수최대분광영역이 600~700nm인 색소를 형성시킬 수 있는 것이어야 한다. 이와같은 발색제는 주로 phenol이나 naphthol의 유도체인데 분자구조에  $-CO-NH-R$ 기를 가진다. 여기서 R은 탄화수소사슬이 8~24인 경우이며, 이 알킬기가 비확산성을 가진다.<sup>1)</sup>

천연색사진제조의 처리법을 천연색현상이라 부르며, 천연색현상의 원인이 되는 물질을 색형성체라 한다. Fischer는 이차발색현상에 의하여 색소를 형성하는 처리법으로 특허를 받았는데 이차발색현상이란 현상제의 산화물과 현상제자신 또는 그 산화물이 아닌 제이화합물과의 결합에 의하여 색소가 형성되는 발색

Table 1. Couplers

<p>Yellow</p>	
<p>Magenta</p>	
<p>Cyan</p>	

현상을 의미하며 이 물질을 color coupler라 하였다. 당시엔 p-amino-phenol 또는 p-phenylene diamine과 같은 현상제와 phenolic화합물을 발색제로 하여 색소를 형성시켰다.

1) 노광된 AgX + 발색현상제 → 금속은 + 현상제 산화물

2) 현상제산화물 + 발색제 → 색소상형성

그는 현상제로서 N, N-diethyl-p-phenylene diamine과 발색제로서 α-naphthol을 사용하여 노광된 은염으로부터 cyan dye를 형성시킬 수 있음을 제시했다.

이 경우에 한개의 색소분자를 형성시키기 위해서는 현상제분자의 아민기에서 두개의 수소와 발색제분자에서 두개의 수소가 제거되어 노광된 AgBr에서 4개의 금속은과 4개의 HBr이 형성된다. 이처럼 한 분자의 색소를 형성하는 데는 4개의 Ag<sup>+</sup>가 환원되어야 하는 발색제를 4당량 발색제라 하며, 2개의 Ag<sup>+</sup>가 환원될 경우 2당량 발색제라 한다.

다음은 일반적으로 많이 사용되는 발색제를 Table 1에, 발색현상주약을 Table 2에 나타내었다.<sup>3)</sup> 또한 발색제(yellow, magenta, cyan coupler)를 현상한 후 일반적인 분광스펙트럼영역을 Fig. 1에 나타내었다.<sup>4)</sup>

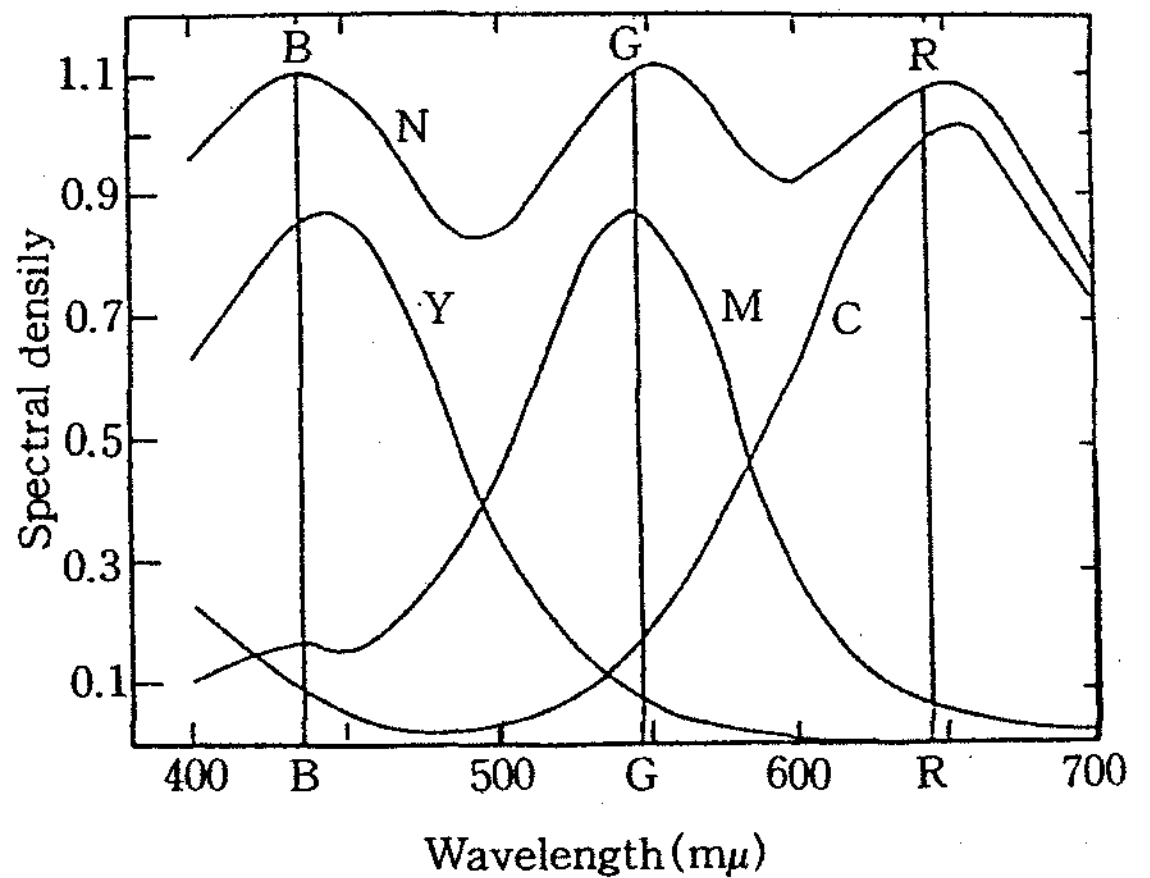


Fig. 1. UV-Vis spectrum of yellow, magenta, and cyan coupler.

## II. 재료 및 방법

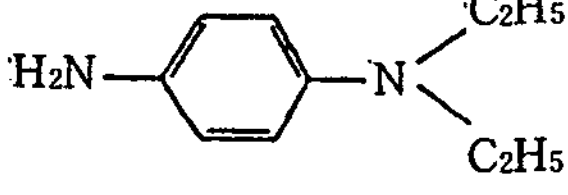
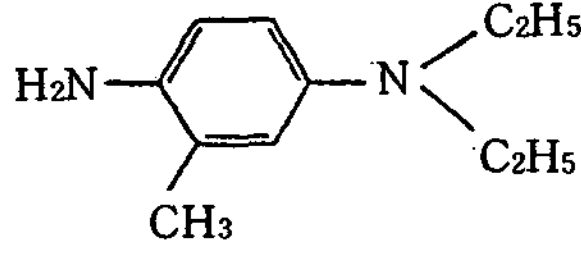
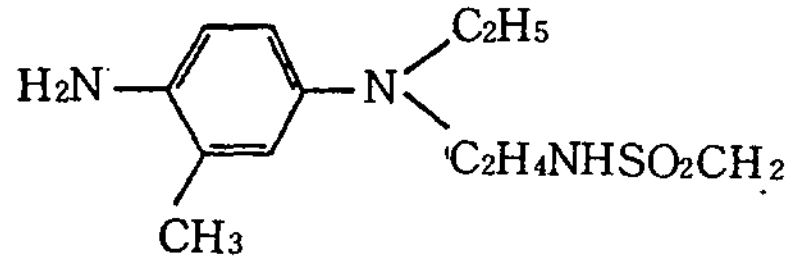
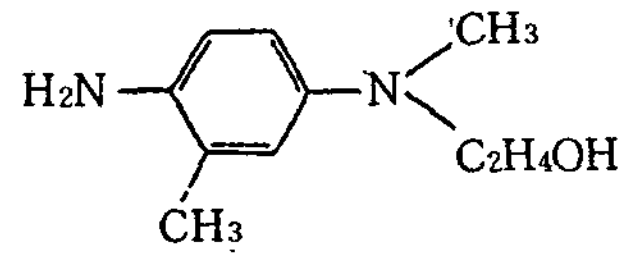
### 1. 시 약

본 실험에 사용한 시약은 Table 3과 같다.

### 2. 분석기기

생성물의 확인 및 분석을 위한 기기로서 녹는점 측

Table 2. Color development agents

Kodak CD1	 HCl 4-amino-N, N-diethylaniline hydrochloride
Kodak CD2	 HCl 4-amino-3-methyl-N, N-diethylaniline hydrochloride
Kodak CD3	 $1\frac{1}{2}H_2SO_4 \cdot H_2O$ 4-amino-3-methyl-N-ethyl-N-( $\beta$ -methylsulphonamidoethyl)aniline sesquisulphate
Kodak CD4	 HCl 4-amino-3-methyl-N-ethyl-N-( $\beta$ -hydroxyethyl)aniline hydrochloride

정에는 Electrothermal 1A 9100 MK3를, 원소분석에는 Carlo Erba EA 1108을 사용하였으며, IR spectrum은 Shimadzu IR-435 spectrophotometer를 이용하였다.

또한 mass spectrum은 Shimadzu GC Mass QP1000을 이용하여 측정하였다.

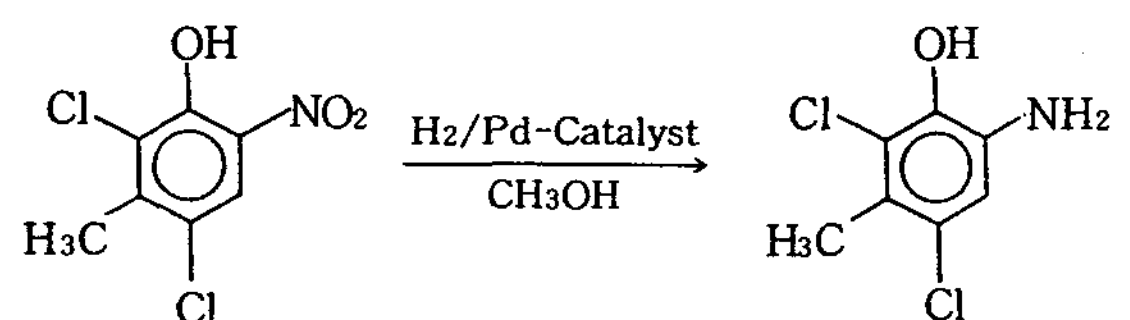
### 3. 합 성

Cyan coupler 중간체의 합성을 위해서 1L 둥근바닥 플라스크에 2-nitro-4, 6-dichloro-5-methylphenol(0.2mol)과 methanol 200mL를 넣고, Pd 촉매(5wt%)와 함께 hydrogenation시키면서 자석 교반기로 교반하였다. 이 때 수소압력은 50psi이고, 반응온도는 45°C로 유지하면서 반응시켰다.

반응이 진행되는 동안 계속해서 TLC로 반응물을

추적하였고, 전개용매는 n-hexane : ethyl acetate 부피비가 10 : 1로 하였으며, 반응이 끝난 후 glass filter로 반응물을 여과해서 Pd 촉매를 제거하였다. 다음 여과된 생성물에 500mL 증류수를 가하여 생성된 흰색의 고체를 다시 여과하여 얻은 고형물을 진공·건조시켰다.

발색제의 합성도표는 Scheme 1에 나타내었다.



Scheme 1. Synthesis of intermediate cyan coupler.

Table 3. Reagents

Reagents	Grades	Supplier
2-Nitro-4, 6-dichloro-5-methyl-phenol	99%	H. W. SANDS CORP.
Pd	99%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Methanol	E.P	SAMCHUN PURE CHEMICAL INDUSTRIES LTD.
n-Hexane	E.P	SAMCHUN PURE CHEMICAL INDUSTRIES LTD.
Ethyl Acetate	E.P	SAMCHUN PURE CHEMICAL INDUSTRIES LTD.
CD-3(development agent)	.	Kodak
Sodium Bisulfite	98%	Shinyo Pure Chemicals(Japan)
Potassiumpyrosulfate	99%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Dichloromethane	E.P	SAMCHUN PURE CHEMICAL INDUSTRIES LTD.
Ammonia Solution	E.P	Junsei Chemical Co., Ltd.
TLC Plate	.	Aldrich Chemical Company, Inc.

#### 4. Cyan coupler 중간체의 발색현상 및 용매의 안정성

Ballasting group이 없는 cyan coupler의 중간체를 합성한 후 발색제 중간체의 색채를 알아보기 위하여 다음과 같은 발색현상 시험을 하였다.

첫째, 발색현상주약인 코닥사의 CD-3 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 발색제 중간체를 유리 모세관을 이용하여 TLC판에 옮긴 후 합성시 생성물의 추적에 사용한 전개용매를 이용하여 전개시킨다. TLC판에 전개된 발색제 중간체를 A용액에 수초간 담구어 건조시키고, 다시 B용액에 수초간 담구어 건조시킨다. 그리고 최종적으로 TLC판에 전처리된 발색제 중간체를 암모니아수가 담긴 비이커위에 접근시켜 암모니아를 흡수시키면 발색제 중간체가 반응하여 색채를 띠게 된다.

또한 발색제 중간체의 UV-Vis spectrum을 알아보기 위하여 발색제 중간체를 methanol에 녹여 A용액

을 소량 넣고 교반하고, 다시 B용액을 소량 넣은 후 교반시키고, 암모니아수를 소량 첨가시켜 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.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. Cyan coupler 중간체의 분석결과

2-Amino-4, 6,-dichloro-5-methylphenol의 수율, 녹는점 및 원소분석결과는 Table 4에, IR spectrum, mass spectrum은 Fig. 2, Fig. 3에 각각 나타내었다.

생성물의 IR spectrum은 N-H 신축진동이 3,394 cm<sup>-1</sup>, -CH<sub>3</sub> 대칭신축진동이 2,945cm<sup>-1</sup>, 벤젠고리의 C=C 면내골격진동이 1,506cm<sup>-1</sup>, 방향족 제1급 아민인 C-N간의 신축진동이 1,324cm<sup>-1</sup>, 페놀의 C-O 신축진동이 1,204cm<sup>-1</sup>, 5치환기를 함유한 벤젠

Table 4. Physical properties of 2-amino-4, 6,-dichloro-5-methyl-phenol

Product	Yield(%)	M.P(°C)	Elemental analysis : found(cal.)		
			C	H	N
Intermediate Cyan Coupler	75.00	135.00	43.65 (43.78)	3.65 (3.67)	8.29 (8.33)

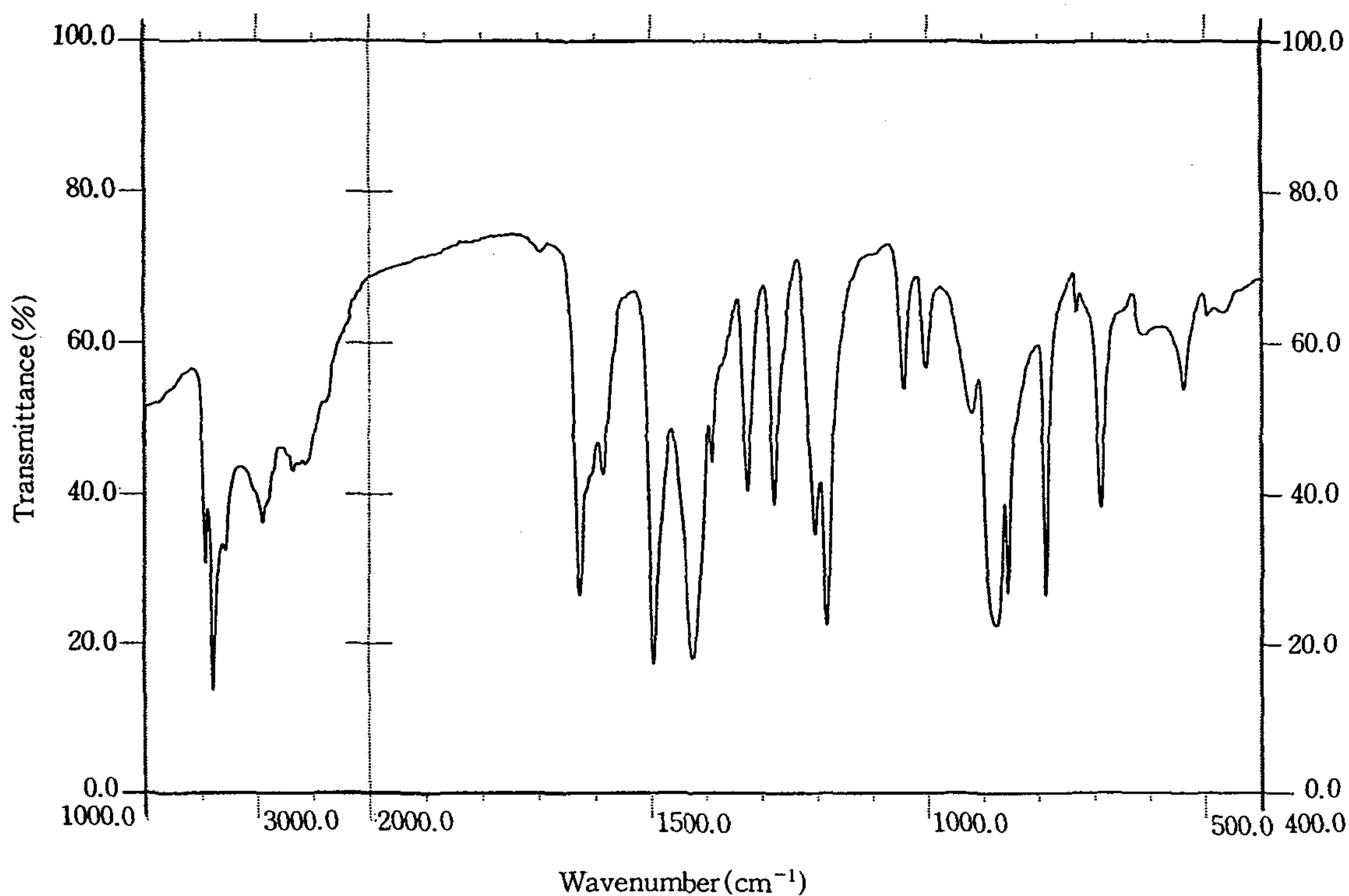


Fig. 2. IR spectrum of intermediate cyan coupler.

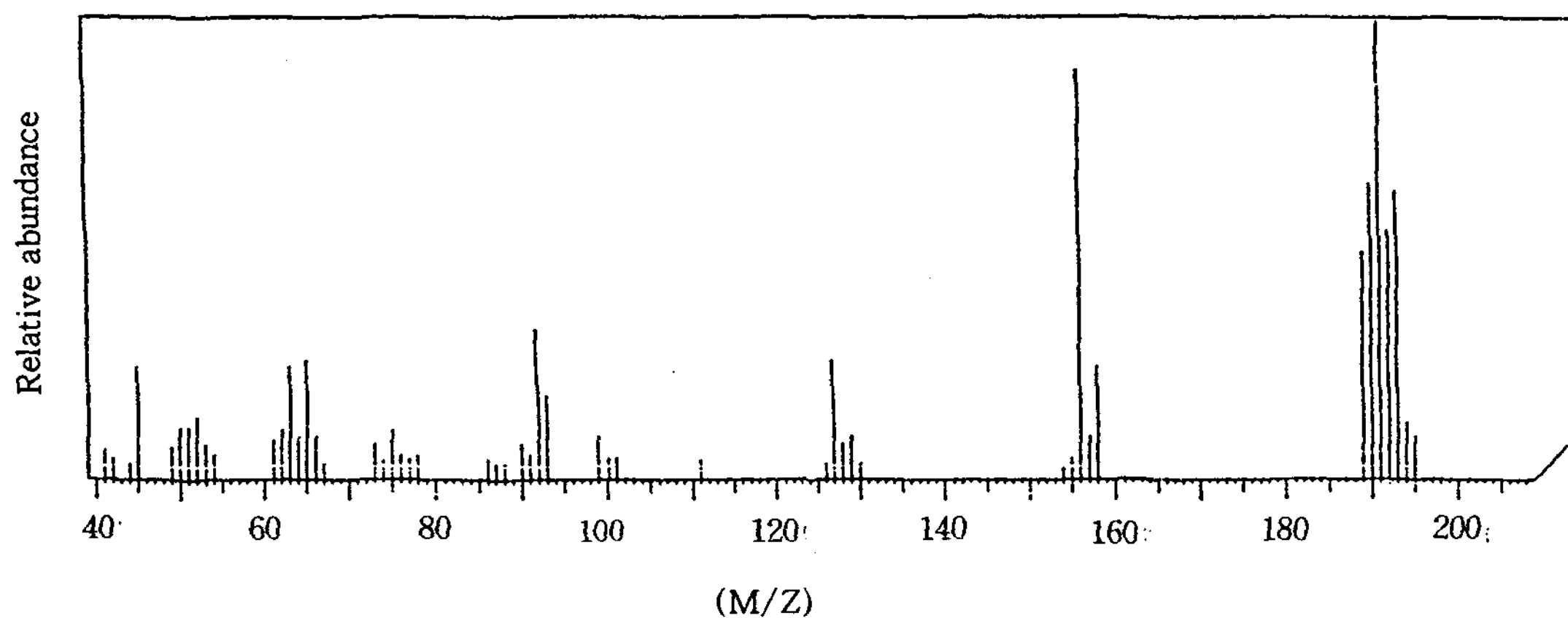


Fig. 3. Mass spectrum of intermediate cyan coupler.

고리의 면내변각진동이  $878\text{cm}^{-1}$ , 벤젠 치환체의 C-Cl 신축진동이  $767\text{cm}^{-1}$ 로 나타나 목적인 생성물임을 확인할 수 있었다.

Mass spectrometer를 사용하여 측정한 spectrum은  $M^+$ 가 192로 확인되어 이론치와 잘 일치함을 알 수 있어 목적인 물질임을 확인하였다.

2. 발색현상 및 용매에 대한 안정성과 측정결과

발색현상주약으로 TLC판에서 발색현상 시험을 한 결과 cyan coupler의 고유한 색인 진한 하늘색 계통의 색채를 얻었고, 이것을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  용매에 녹여 UV-Vis spectrophotometer를 사용하여 흡수최대피크를 측정한 결과는 Fig. 4에서 나타난 바와 같이  $612\text{nm}$ 였으며, 6시간 동안 용매에 대한 안정성을 측정한 결과는 Fig. 5와 같으며,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  용매에 매우 안정하였다.

VI. 결 론

Cyan coupler 중간체에 대한 합성, 발색현상 및 용매의 안정성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 생성물의 분석을 위하여 CHN 원소분석기, IR

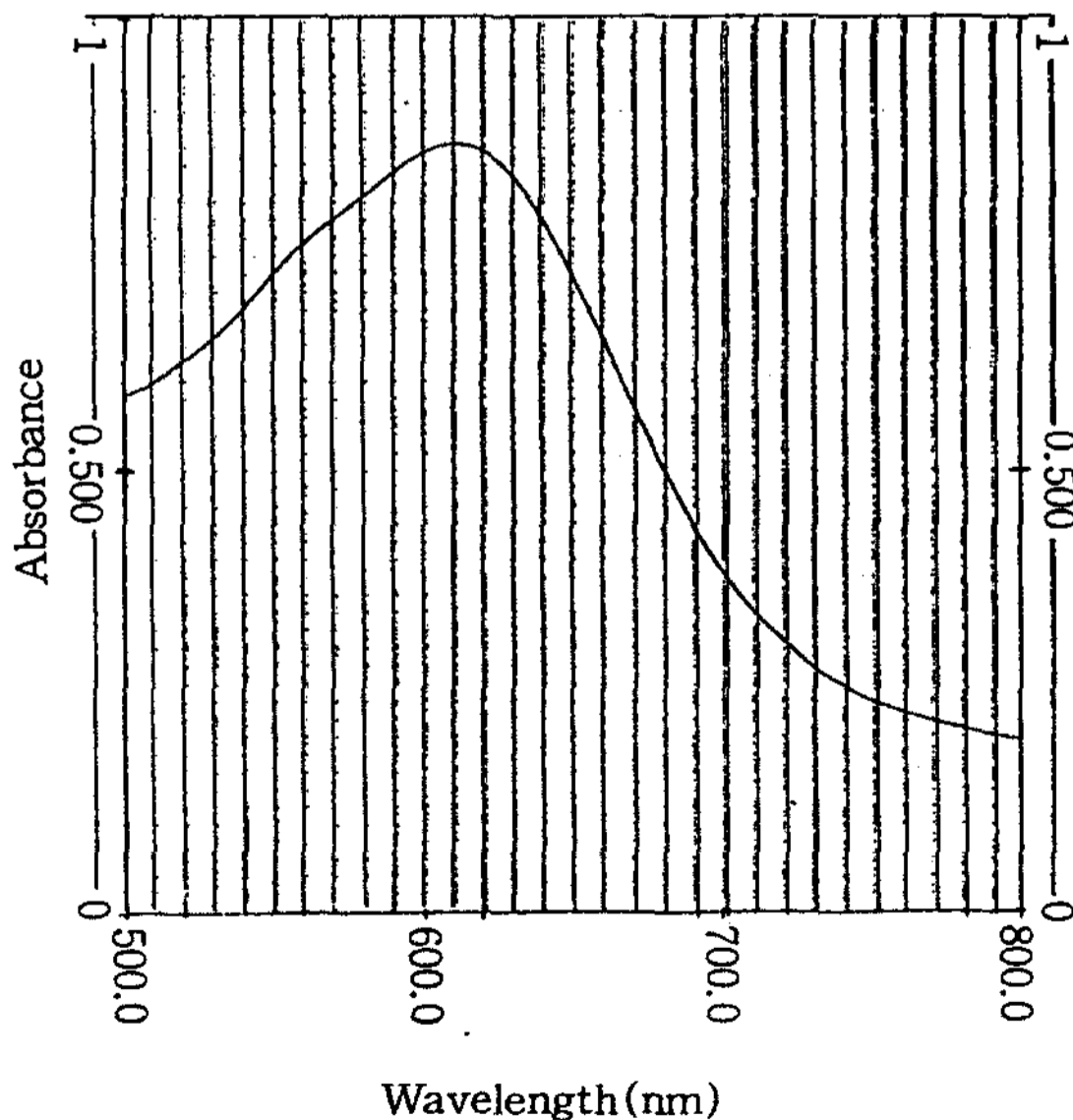


Fig. 4. UV-Vis spectrum of developed intermediate cyan coupler in dichloromethane.

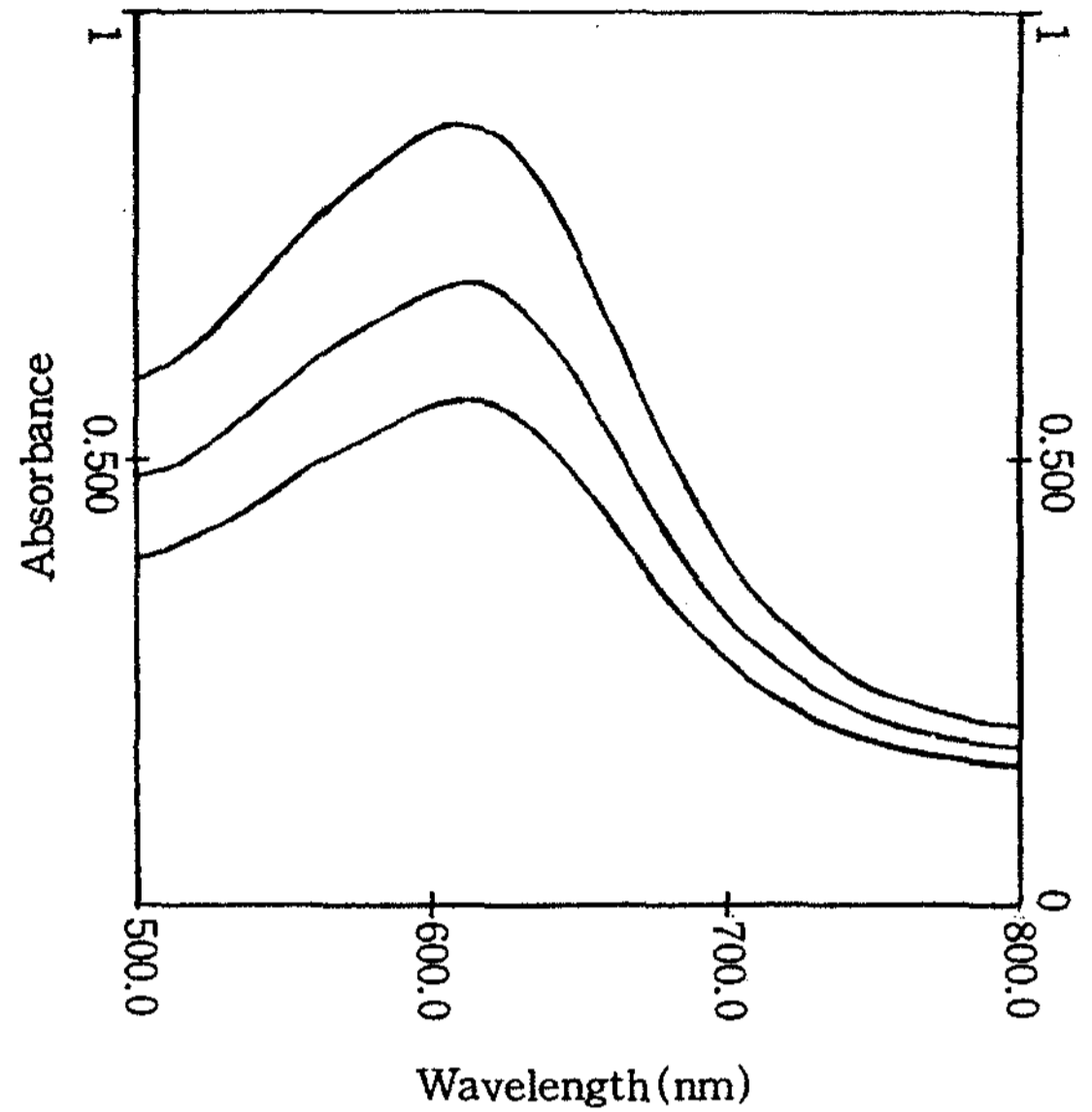


Fig. 5. UV-Vis spectrum stability of developed intermediate cyan coupler in dichloromethane.

spectrophotometer, mass spectrometer로 측정한 결과 목적인 물질임을 확인하였고, 녹는점은  $135^\circ\text{C}$ 였으며, 수율은  $75.00\%$ 였다.

2) Cyan coupler 중간체를 발색현상주약과 반응시켜 발색시험을 한 결과 전형적인 cyan색인 진한 하늘색 계통임을 확인하였고, 자외선 분광기로 측정한 흡수최대피크값이  $612\text{nm}$ 로 나타나 목적인 발색제임을 알 수 있었다.

3)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  용매를 사용하여 추출한 발색현상된 물질을 6시간 동안 용매에 대한 안정성을 측정한 결과 매우 안정하였다.

문 헌

1. B. H. Carroll, G. C. Higgins, and T. H. James : Introduction to Photographic Theory 『The Silver Halide Process』, 219(1980).
2. T. H. James : The Theory of the Photographic Process(Third Edition), 390(1967).
3. K. I. Jacobson and R. E. Jacobson : Imaging Systems, 68(1976).
4. 吳濟雄 : 寫眞工學, 清文閣, 305(1991).