J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 29, No. 1. March, 2012. 116~121

황색 발색제의 합성과 발색현상에 관한 연구

김영찬†

†중부대학교 화장품과학과
(2012년 2월 27일 접수 ; 2012년 3월 21일 수정 ; 2012년 3월 24일 채택)

Studies on the Synthesis of Yellow Coupler and Color Development

Yeoung-Chan Kim†

†*Department of Cosmetic Science, Joongbu University, Kumsan 312-702, Korea*
(Received February 27, 2012 ; Revised March 21, 2012 ; Accepted March 24, 2012)

요 약 : 본 연구에서 황색 발색제는 피리딘 존재 하에 α-pivaloyl-2-chloro-5-amino- acetaniline hydrogen chloride와 1-hexadecane sulfonyl chloride를 반응시켜 얻었다. 이 물질은 다양한 분석장비를 이용하여 녹는점, 원소분석기, 적외선분석기, 자외선분석기, 질량분석기로 확인하였다. 황색 발색제를 CD-3(발색현상주약)와 반응시키면 황색이 나타났다.

Abstract : In this paper, yellow coupler was prepared by the reaction of α-pivaloyl-2-chloro-5-aminoacetaniline hydrogen chloride with 1-hexadecane sulfonyl chloride in the presence of pyridine. The product was identified by using various analytical tools such as melting poin elemental analyzer, IR spectrophotometer, UV-Vis spectrophotometer, mass spectrometer. The reaction of yellow coupler with CD-3(color development agent) was shown yellow color.

Keywords : Coupler, Yellow Coupler, Yellow Color, Color Development Agent.

1. 서 론

과학문명의 발전에 힘입어 인류는 더욱더 오래 살게 되었으며, 매스컴의 발전과 사회적 교류의 활성화로 아름답고 건강하고 살고 싶은 것은 누구나 바라는 영원한 주제가 되었다. 이러한 인류 공통의 요구에 부응하는 것 중의 하나가 화장품이며, 사회적으로나 심리적으로도 큰 역할을 하고 있기에 '삶의 질' 향상의 도구로 그 필요성은 앞으로도 더욱 더 커진다고 생각할 수 있을 것이다. 화장품이라는 말이 나오기 전부터 사용되던 퍼퓸(Perfume), 콜롱(Cologne), 파우더(Powder), 크림(Cream), 루즈(Rouge) 등 외관이나 성상으로 불려지던 제품들이 점차 그룹화되고 화장품이라는 이름 아래 모인 것은 그리 오래되지 않은 일이다. 그리고 이제는 과학기술의 발전과 함께 수많은 제형과 성상으로 미용단계·피부타입·기능·적용시간·신체적용부위 및 남녀노소 대상층에 따라 구분이 되고 있다. 메이크업 화장품은 여러가지 물성을 가진 수많은 분체 원료를 조합하여 화장품의

†주저자 (E-mail : yckim@joongbu.ac.kr)

특성을 만들어내고 있다. 감촉이나 질감을 내는 체질 안료, 기미나 주근깨를 커버하는 백색 안료, 색조를 내는 착색 안료, 광택을 내는 펄 안료 등을 조합해 만들어지고 있다. 화장품과 색채는 깊은 관계가 있다. 12색의 물감을 사용해 본 사람과 64색의 물감을 사용한 사람은 서로 색상의 표현이나 느낌이 다를 수 있다. 아름다운 화장을 하기 위해서 피부색을 비롯하여 빛과 색, 색 화학, 색소와 안료, 제형과 색, 유행색, 색채의 심리학 등이라고 하는 색채의 기본적인 뒷받침을 토대로 하고 있어야 한다. 색소를 형성하는 가장 일반적인 물질로 발색제[1]라는 것이 있는데 이를 이용하여 발색현상주약의 산화물과 반응하여 색소를 형성할 수 있는 것을 말하며, Fischer에 의해 개발되었다[2-7]. 발색제의 종류는 기본적으로 yellow, magenta, cyan dye를 형성할 수 있는 것을 말한다. Yellow coupler는 발색 현상시 흡수최대분광영역이 400~500nm인 것이 가장 이상적이다. 이 발색제의 대표적 구조는 carbonyl 기에 의하여 활성화되는 methylene 기를 갖거나 carbonyl 기가 -CO-NH- 기로 치환된 구조를 하고 있다. Magenta coupler는 분광영역이 500~600nm사이에 흡수최대가 있으며, 분자구조에 carbonyl 기와 cyanol 기를 포함하고 있는 것과 pyrazolone 계이다[8-10]. Cyan coupler는 흡수최대분광영역이 600~700nm인 색소를 형성시킬 수 있는 것이어야 한다. 이와 같은 발색제는 주로 phenol이나 naphthol의 유도체인데 분자구조에 -CO-NH-R 기를 가진다[11]. 따라서 일반적인 분광스펙트럼영역을 Fig. 1에 나타내었다[12].

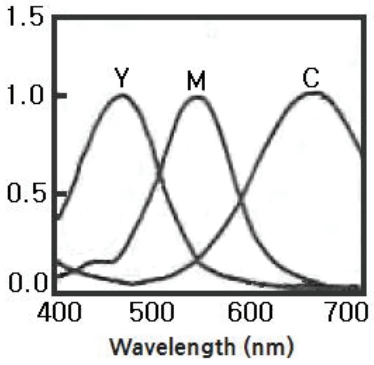


Fig. 1. UV-Vis spectrum of yellow, magenta and cyan coupler.

화장품이 발전, 진화한 배경에는 분명히 화장품을 뒷받침하는 과학이 있기 때문이며, 화장품이 발달된 나라들은 모두 선진국의 과학기술을 접목시켰음은 틀림없는 사실이다. 화장품 분야는 다양한 학제간의 융합이 화장품 개발의 기초를 이루는 종합과학이다. 따라서 본 연구는 색소화장품과 관련된 다양한 기초화장품, 메이크업, 네일에나멜, 립스틱, 염모제 등에 응용될 수 있는 색소를 개발하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 시약

본 실험에 사용한 시약은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 분석기기

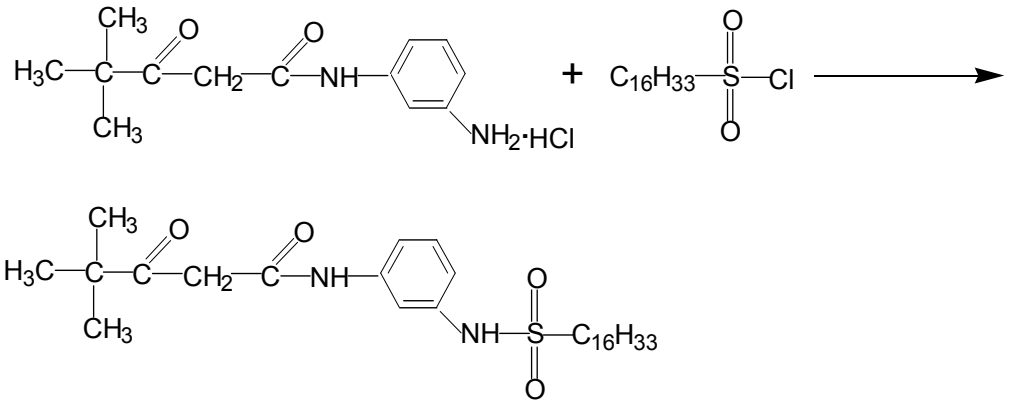
생성물의 확인 및 분석을 위한 기기로서 녹는점 측정에는 Electrothermal 1A 9100 MK3(Taiwan)를, 원소분석에는 Carlo Erba EA 1108(USA)을 사용하였으며, IR spectrum은 Shimadzu IR-435 spectrophotometer(Japan)를 이용하였고, UV-Vis spectrum은 Shimadzu UV-265 spectrophotometer를 사용하였다. 또한, GC-mass spectrum은 Shimadzu GC Mass QP1000(Japan)을 사용하여 측정하였다.

2.3. 합성

황색발색제를 합성하기위해서 1L 3-neck round bottom flask에 α-pivaloyl-2-chloro-5-aminoacetaniline hydrogen chloride 50g(0.162mol)과 pyridine 200mL를 넣고 교반하면서 녹인다. 그 후 1-hexadecane sulfonyl chloride 53.718g(0.162mol)을 pyridine 50mL와 toluene 200mL에 녹여서 실온에서 천천히 적하시킨다. 그리고 적하가 끝나면 하루밤 방치한 다음 여과하여 고체의 염을 제거하고 남은 용액을 감압증류기로 용매를 날려 보내고 고체의 결정을 얻는다. 이 결정을 다시 hexane에 녹여서 두번 정도 재결정을 하는데 이때 세척액은 methanol과 hexane을 혼합한 용매를 이용하였으며, 최종 감압 건조를 시켜 순수한 결정을 얻었다. TLC로 반응물의 확인을 위해 전개용매는 ethanol:ethyl acetate:hexane=4:1:4로 하여 확인하였다. 또한, 황색발색제 합성도표는 scheme 1

Table 1. Reagents

Reagents	Grades	Supplier
α-pivaloyl-2-chloro-5-aminoacetaniline hydrogen chloride	99%	H.W. SANDS CORP.
1-hexadecane sulfonyl chloride	98%	H.W. SANDS CORP.
Pyridine	99%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Toluene	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Ethanol	E.P	Samchun Pure Chemical Industries Ltd.
Ehtyl Acetate	E.P	Samchun Pure Chemical Industries Ltd.
Hexane	E.P	Samchun Pure Chemical Industries Ltd.
Methanol	E.P	Samchun Pure Chemical Industries Ltd.
Dichloromethane	E.P	Samchun Pure Chemical Industries Ltd.
Sodium Bisulfite	98%	Shinyo Pure Chemicals
Potassium Pyrosulfate	99%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Ammonia Solution	E.P	Junsei Chemical Co., Ltd.
CD-3(development agent)	•	Kodak
Potassium Bromide	99%	Aldrich Chemical Company, Inc.
TLC Plate	•	6Aldrich Chemical Company, Inc.



Scheme 1. Synthesis of α-Pivaloyl-2-Chloro-5-(1-Hexadecyl-Sulfonamido)Acetanilide

에 나타내었다.

2.4. 황색발색제의 발색현상 및 용매의 안정성

발색제를 합성한 후 발색제가 원하는 색상을 나타내는지 확인하기위하여 다음과 같은 발색현상시험을 하였다[13-18].

첫째, 발색현상주약인 코닥사의 CD-3 3g과 $NaHSO_3$ 3g을 증류수 100ml에 녹여 A용액을 만든다.

둘째, $K_2S_2O_7$ 3g을 증류수 100ml에 녹여 B용액을 만든다.

발색현상을 확인하기 위하여 벤젠에 녹인 발

색제를 유리 모세관을 이용하여 TLC 판에 옮긴 후 합성시 생성물의 추적에 사용한 전개용매를 이용하여 전개시킨다.

TLC 판에 전개된 발색제를 A용액에 수초간 담구어 건조시키고, 다시 B용액에 수초간 담구어 건조시킨다. 그리고 최종적으로 TLC 판에 전처리된 발색제를 암모니아수가 담긴 비이커 위에 접근시켜 암모니아를 흡수시키면 발색제가 반응하여 색상을 띠게 된다. 또한, 발색제의 UV-Vis spectrum을 알아보기 위하여 발색제를 메탄올에 녹여 A용액을 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_2Cl_2 용매를 첨가하여 교반하면 하층에서 발색된 생성물만을 추출해 낼 수 있다. 추출된 용액을 이용하여 용매에 대한 안정성과 UV-Vis spectrum을 UV-Vis spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 황색 발색제의 분석결과

α-Pivaloyl-2-Chloro-5-(1-Hexadecyl-Sulfonamido)Acetanilide(PCHSA)의 수율, 녹는점 및 원소분석결과는 Table 2에, IR spectrum, Mass spectrum은 Fig. 2, Fig. 3에 각각 나타내었다.

Table 2. Yield, Melting Point and Elemental Analysis of PCHSA

Yield(%)	M.P(℃)	Elemental Analysis : found (cal.)		
		C	H	N
91.00	85.00	62.25 (62.51)	8.68 (8.86)	5.00 (5.03)

생성물의 IR spectrum은 N-H 신축진동이 3145cm^{-1}, -CH_3 비대칭신축진동이 2945cm^{-1}, 대칭신축진동이 2850cm^{-1}, C=O 신축진동이 1706cm^{-1}, 방향족의 C=C 신축진동이 1560cm^{-1}, Ph-N의 신축진동이 1307cm^{-1}, Ph-Cl의 신축진동이 1075cm^{-1}, S=O의 비대칭신축진동이 1337cm^{-1}, 대칭신축진동이 1166cm^{-1}으로 나타나 목적한 생성물임을 확인할 수 있었다.

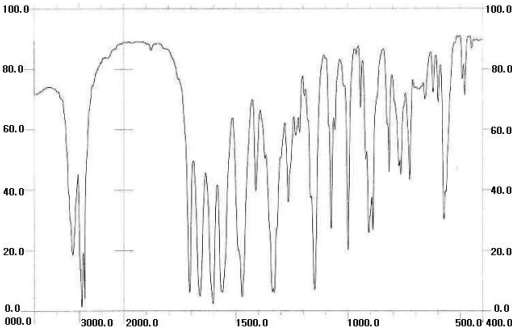


Fig. 2. IR spectrum of PCHSA.

Mass spectrometer를 사용하여 측정한 spectrum은 M^+가 557로 확인되어 이론치와 잘 일치함을 알 수 있어 목적한 물질임을 확인하였다.

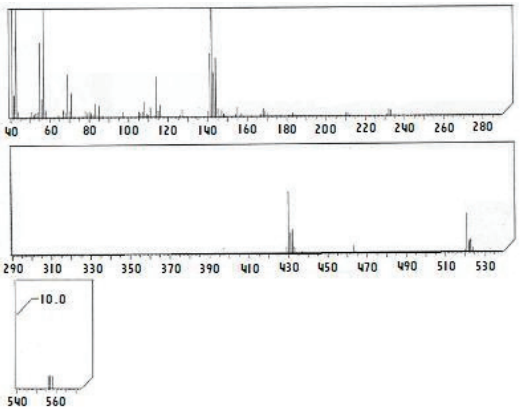


Fig. 3. Mass spectrum of PCHSA.

3.2. 발색현상 및 용매에 대한 안정성 측정결과

발색현상 주약으로 TLC 판에서 발색현상 시험을 한 결과 PCHSA는 황색계통의 색상을 얻었고, 이것을 CH_2Cl_2 용매에 녹여 UV-Vis spectrophotometer를 사용하여 6시간 동안 안정성을 측정한 결과는 CH_2Cl_2 용매에 매우 안정하였다. 또한, 메탄올에 녹여 UV-Vis spectrophotometer로 측정한 한 결과는 Fig. 4에서 나타난 바와 같이 흡수최대피크가 440.30nm였으며, 이것은 전형적인 황색계통의 색소 영역에 속했다.

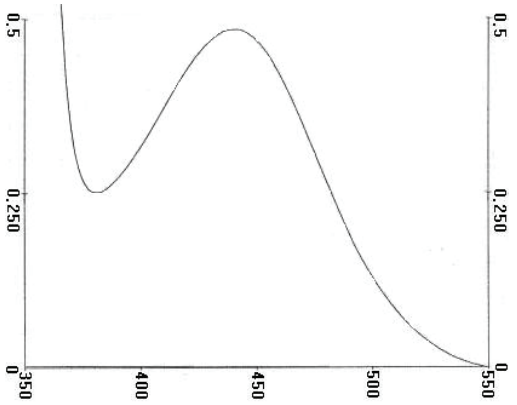


Fig. 4. UV-Vis spectrum of development PCHSA in methanol.

4. 결 론

PCHSA에 대한 합성, 발색현상 및 용매의 안정성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 생성물의 분석을 위하여 녹는점 측정기, CHN 원소분석기, IR spectrophotometer, UV-Vis spectrophotometer 및 Mass spectrometer로 측정한 결과 목적한 물질임을 확인하였고, 녹는점은 85.00℃였으며, 수율은 91.00%였다.
2. PCHSA를 발색현상주약과 반응시켜 발색시험을 한 결과 전형적인 황색계통임을 확인하였고, 자외선 분광기로 측정한 흡수 최대피크값이 440.30nm로 나타나 목적한 색소임을 알 수 있었다.
3. CH_2Cl_2 용매를 사용하여 추출한 발색 현상된 물질을 6시간 동안 안정성을 측정한 결과 매우 안정하였다.

감사의 글

"This paper was supported by Joongbu University Research & Development Fund, in 2011."
(본 논문은 2011년도 중부대학교 연구개발비에 의해서 지원받은 논문으로 이에 감사드립니다.)

참고문헌

1. Kurt I. Jacobson and Ralph E. Jacobson. Imaging Systems, First Edition. John Wiley & Sons. New York. 68(1976).
2. R.Weimann, M. Geiger, C. Ly, K. Sinzger, B. Weber, and H. Wiesen, Color Photographic Print Material, *U. S. Patent* 6,890,707 (2005).
3. Y. Okawa, Progress of Photography in 2004 (2.2. Binder Materials for Photography), *Nippon Shashin Gakkaishi,* **68**, 206 (2005).
4. Y. Okawa, Progress of Photography in 2003 (3. Binder Materials for Photography), *Nippon Shashin Gakkaishi,* **67**, 240 (2004).
5. Andrea Quaglia, Albisola Mare, Pivalyl-Acetanilide Couplers and Photographic Elements Including Them, *U. S. Patent* 4,182,630 (1980).
6. Anthony Loria, Ilmari F. Salminen, and Arnold Weissberger, Monofluoro-β-ketoacetanilide Couplers for Color Photography, *U. S. Patent* 3,277, 155 (1966).
7. Hans Öhlschläger, Bergisch, Gladbach, Ulrich Griesel, Heinrich Odenwälder, Yellow DIR Coupler with 5-Furyl (1,2,4-triazole) Coupling off Group, *U. S. Patent* 4,579,816 (1986).
8. David J. Tracy. Synthesis of 1-(2,4,6-Trichlorophenyl)-3-(3-nitro- and 2-chloro-5-nitroanilino)-5-pyrazolones. *J. Heterocyclic Chem..* **16.** 1279 (1979).
9. 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 (1994).
10. 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).

11. B. H. Carroll, G. C. Higgins, and T. H. James. Introduction to Photographic Theory(The Silver Halide Process). First Edition. John Wiley & Sons. New York.. 218 (1980).
12. J. W. OH, Photographic Engineering,, Cheongmungak, 305 (1991).
13. T. H. James. The Theory of the Photographic Process. Third Edition. The Macmillan Company. New York.. 390 (1967).
14. L. K. J. Tong and M. Carolyn Glesmann. Kinetics and Mechanism of Oxidative Coupling of p-Phenylenediamines. *J. Amer. Chem. Soc.*. **90.** 5164 (1968).
15. 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 (1994).
16. Yeoung-Chan Kim and Byung-Dae Lee, A Study on the Synthesis of Magenta Coupler for Color Photograph and Color Development, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.,* **23,** 1, 92 (2006).
17. Yeoung-Chan Kim, Studies on the Synthesis of Intermediate Yellow Coupler for Color Photograph and Color Development, *J. of the Joongbu University,* **9,** 2, 303 (1997).
18. Yeoung-Chan Kim, Studies on the Synthesis of Intermediate Magenta Coupler for Color Photograph and Color Development, *J. of the Joongbu University,* **13,** 291 (1999).