

9-Phenyl-5,5'-Diphenyl-3,3'-Bis(3-Sulfopropyl)- Benzoxazolo Carbocyanine Triethyl Ammonium Salt의 합성

김영찬[†]

중부대학교 화장품학과
(2008년 3월 17일 접수 ; 2008년 5월 22일 채택)

Synthesis of 9-Phenyl-5,5'-Diphenyl-3,3'-Bis(3-Sulfopropyl)- Benzoxazolo Carbocyanine Triethyl Ammonium Salt

Yeoung-Chan Kim[†]

*Department of Cosmetic Science, Joongbu University, Kumsan 312-702, Korea
(Received March 17, 2008 ; Accepted May 22, 2008)*

Abstract : In this study, benzoxazolo carbocyanine is of industrial importance as green-sensitizing dye in the spectral sensitization. Sensitizing dye was prepared by the reaction of 2-methyl-3-sulfopropyl-4,5-benzoxazolium (inner salt) with triethyl orthobenzoate in the presence of triethylamine. The product was identified by using various analytical tools such as elemental analyzer, IR spectrophotometer, UV-Vis spectrophotometer, ¹H-NMR spectrometer, TGA and DSC. The maximum absorption peak in methanol solvent was 507 nm. Therefore, it was concluded that benzoxazolo carbocyanine dye can be used as sensitizing dye for the spectral sensitization of photographic emulsion and color cosmetics.

Keywords : spectral sensitization, green-sensitizing dye, benzoxazolo carbocyanine dye, color cosmetics.

1. 서 론

염색기술은 5000년 전에 직물염색부터 시작되었는데, 천연염료는 합성염료가 만들어지기 전에 인디고, 알리자린 등의 염료가 수천년 동안 사용되었다[1]. 색조화장품은 얼굴 전체의 피부색을 균일하게 정돈하거나 기미, 주근깨, 잡티 등 피부 결점을 보완하여 피부를 아름답

게 해주는 베이스 메이크업과 입술, 눈, 볼, 손톱 등에 국부적으로 사용하여 혈색을 돋보이게 하고 입체감을 부여하여 아름답고 매력적인 용모를 가꾸는데 사용하는 포인트 메이크업 화장품이 있다[2]. 베이스 메이크업 화장품에는 메이크업 베이스, 파운데이션, 파우더가 있으며, 포인트 메이크업 화장품에는 립스틱, 블러셔, 아이라이너, 마스카라, 아이섀도우, 아이브라우펜슬, 네일에나멜 등이 있다[3]. 이러한 염료는 색조화장품을 비롯하여 시각매체로서 화상형성 기술이나 화상재료에 응용될 수 있는 재료로

[†]주저자 (e-mail : yckim@joongbu.ac.kr)

고화질, 고감도 영상을 재현해 낼 수 있다. 그 중에서 매우 중요한 첨가재료가 분광증감색소이다. 일반적으로 시아닌계 분광증감색소는 합질소복소환과 복소환사이를 공액 메틴사슬로 연결한 색소이며, 이 색소는 합질소복소환이 조색단이고, 공액 메틴사슬이 발색단이 된다. 그러므로 조색단의 종류와 발색단인 공액 메틴사슬의 수 및 이들 조색단과 발색단에 다양한 치환기를 도입하면 수 많은 종류의 분광증감색소를 합성할 수 있다. 사진유제 중에 존재하는 순수한 은염들은 자외선이나 청색광의 단파장광에만 감광되며, 녹색광이상 황색광이나 적색광에 대한 감광성은 없다. 따라서 청색광만을 흡수하는 사진감광재료인 할로겐화은은 사진을 촬영할 때 녹색광이나 적색광을 흡수하지 못해 선명한 화상이 나타나지 않는다. 그러므로 가시광 영역의 충분한 파장을 흡수하기 위해 녹색이나 적색색소인 분광증감색소[4-6]를 사진 유제에 첨가하며, 첨가 후 할로겐화은은 고유의 분광감도를 보다 장파장까지 빛을 흡수할 수 있다. 따라서 분광증감색소를 첨가하여 천연색 사진에 적용하면 청색, 녹색, 적색의 파장을 흡수할 수 있어 자연에 가까운 피사체를 재현할 수 있으며, 이 방법은 1873년 Vogel에 의하여 그 바탕이 이루어졌던 것이다[7,8]. 시아닌계 분광증감색소는 공액 메틴사슬의 길이가 길어질수록 장파장으로 이동하며, 공액 메틴사슬 길이는 중요한 분광증감의 요인이 된다. 또한 사슬의 양측 끝에 있는 구조도 색소의 광 흡수에 있어 중요한 역할을 한다. 비교적 대칭성이 좋은 색소는 공액 메틴사슬이 하나 증가할 때마다 흡수극대는 약 100 nm씩 장파장으로 이동한다[9]. 일반적으로 증감색소는 대단히 낮은 농도에서 사용되며 일반적으로 사용되는 유기 용매로는 메틸알콜, 에틸알콜 또는 아세톤 등이다. 이상에서 밝혀진 것처럼 원하는 파장으로 감광극대를 시키기 위한 시아닌색소의 분자설계는 공액 메틴사슬의 수 및 합질소복소환 핵의 선택이 가장 중요한 요소로 되어 있다. 따라서 본 연구는 국외 선진국에서 많은 관심을 가지고 연구가 진행되고 있는 benzoxazolo carbocyanine계 분광증감색소를 이용하여 Fig. 1에 나타난 각 분자의 파장을 예측하고 그에 따른 분자설계를 하였다. Fig. 1에 나타난 benzoxazolo carbocyanine의 파장($n=1$ 일 경우)은 약 480 nm로서 여기에 페닐기를 붙여 약간

장파장 쪽으로 이동시켜 특수한 500 nm 부근의 흡수파장을 가지는 색소를 합성하여 색조화장품과 천연색 사진유제의 분광증감색소에 응용하는데 그 목적이 있다.

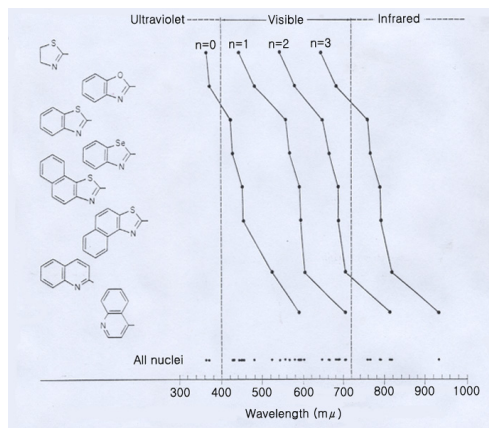


Fig. 1. Wavelengths of maximum absorption in methanol of eight vinylogous series of cyanines[10].

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에서 색소의 합성 및 분석에 사용한 시약들은 Table 1과 같다.

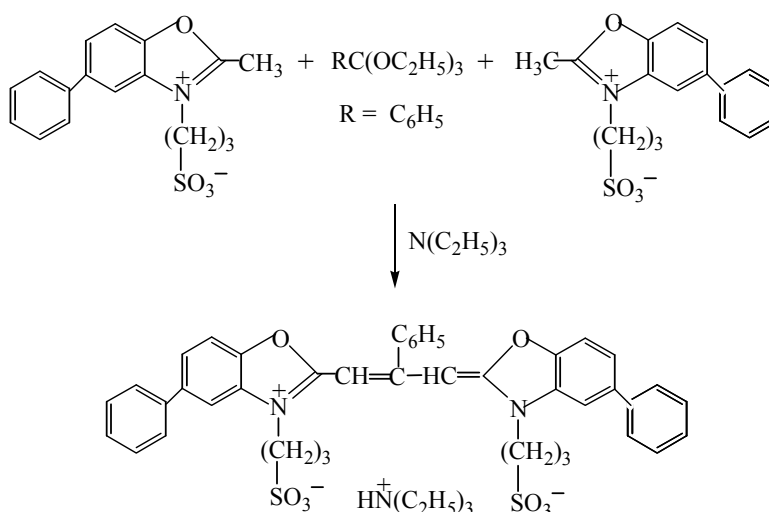
2.2. 분석 기기

생성물의 확인 및 분석을 위한 기기로서 IR은 Shimadzu IR-435 spectrophotometer를 사용하여 KBr disk법으로, UV는 Shimadzu UV-265 spectrophotometer를 사용하여 메탄올 용액에서 얻었다. 또한, 원소분석에는 Perkin-Elmer 240C elemental analyzer를 사용하였으며, $^1\text{H-NMR}$ 분석은 Bruker AMX 300MHz를 사용하여 DMSO- d_6 용매 하에서 측정하였다. 그리고 열중량분석(TGA)과 시차주사열량분석(DSC)은 DuPont model 951과 DuPont model 910을 사용하였다.

2.3. 9-Phenyl-5,5'-Diphenyl-3,3'-Bis(3-sulfopropyl)Benzoxazolo Carbocyanine Triethyl Ammonium Salt(PDBCTAS)의 합성

Table 1. Reagents

| Reagents | Grades | Supplier |
|--|------------|-----------------------------------|
| 2-Methyl-3-sulfopropyl-5-phenyl-benzoxazolium (inner salt) | 99% | H. W. SANDS CORP. |
| Triethyl orthobenzoate | G.R | Tokyo Kasei Co. |
| Triethyl amine | G.R | Tokyo Kasei Co. |
| m-Cresol | G.R | Tokyo Kasei Co. |
| DMSO- <i>d</i> ₆ | 98% | Aldrich Chemical Co. |
| Trifluoroacetic acid | 99.9% | Aldrich Chemical Co. |
| Glycerol | 99.9% | Aldrich Chemical Co. |
| Silicone oil | Industrial | Shin-Etsu Silicone Co. |
| Silica gel 60(0.015~0.04 mm) | - | Merck (for Column Chromatography) |
| Sea send (30~50 mesh) | First | Showa Chemical Co. |
| TLC plate | - | Aldrich Chemical Co. |



Scheme 1. Synthesis of PDBCTAS.

중금색소의 합성에는 benzoxazolo carbocyanine계 화합물을 선택하였으며, 합성구조식을 Scheme 1에 나타내었다.

50 ml 3구 플라스크에 2-methyl-3-sulfopropyl-5-phenyl-benzoxazolium(inner salt) 0.002 mole(0.6628g)을 넣고, m-cresol 4 ml를 넣어 약 5분간 교반시키면서 녹인다. 이 용액에 ortho-ester(triethyl orthobenzoate) 0.003 mole (0.6937 g)과 triethyl amine 0.004 mole (0.4088 g)을 첨가한 후 환류냉각기를 장

치하여 silicone oil bath에서 반응온도를 110℃로 조절하여 1시간 동안 가열 시켰다[11-15].

반응물의 반응종결은 얇은막 크로마토그래피로 확인하였으며, 전개용매는 클로로포름과 메탄올을 적절히 혼합한 용매를 사용하였는데 클로로포름과 메탄올의 부피비가 3:1일 경우가 가장 적합하였다. 그리고 반응이 끝난 반응물을 실온에서 냉각시킨 후 메탄올 20 ml를 넣어 녹인 다음 diethyl ether 100 ml를 첨가해 실온에서 침전시킨다. 이런 반복과정을 5회 실행시킨

후 침전물을 소량의 메탄올에 녹여 칼럼크로마토그래피를 이용 클로로포름과 메탄올 부피비를 6:1~2:1까지 변화시키면서 실행한 후 각각의 여액시료를 얇은막 크로마토그래피 및 UV spectrophotometer를 이용 확인하고 증발기로 여액을 증발시킨 후 최종적으로 색소를 methanol/acetone/triethyl amine의 혼합물로부터 결정화시켰고, 이 결정고체를 진공 건조하여 진홍색 색소를 얻었다. 이와 같이 생성된 색소는 IR 및 UV spectrophotometer, 그리고 원소분석기, $^1\text{H-NMR}$ 분석기, 열중량분석기, 시차주사열량분석기로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 9-Phenyl-5,5'-Diphenyl-3,3'-Bis(3-sulfopropyl)Benzoxazolo Carbocyanine Triethyl Ammonium Salt의 합성 및 분석결과

9-Phenyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt (PDBCTAS)의 원소분석결과와 수율은 Table 2에, IR, UV, $^1\text{H-NMR}$, TGA, DSC는 각각 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6에 나타내었다.

생성물의 IR Spectrum은 N-H 신축진동이 3447 cm^{-1} , $-\text{CH}_3$ 신축진동이 2958 cm^{-1} , 공액사슬의 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 신축진동이 1637 cm^{-1} , Benzoxazole의 C=N- 신축진동이 각각 1508 cm^{-1} , 1478 cm^{-1} , 황산의 S=O 신축진동이 1395 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} , 1044 cm^{-1} 로 나타나 생성물임을 확인할 수 있었다.

UV-Vis spectrophotometer에 의한 분석은 메탄올 용매하에서 생성물의 흡수최대피크값이 507 nm 였다. 또한, 0.03%(V/V) TMS가 함유된 DMSO 용매에 녹여 확인한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서는 triethyl ammonium salt에 붙은 CH_3 기 및 CH_2 기가 각각 1.15 ppm에서 삼중피

이크, 3.12 ppm에서 다중피이크로 나타났고, Sulfopropyl기에 붙은 CH_2 의 3개기는 각각 2.25 ppm, 2.70 ppm, 4.60 ppm에서 단일피이크가 확인되었으며, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 이중결합에 붙은 CH기는 6.25 ppm에서 broad한 피이크가 나타났으며, triethyl ammonium salt에 붙은 N^+H 는 8.85 ppm에서 broad한 피이크가 나타나 생성물임을 확인하였다.

TGA에 의한 열중량분석결과는 생성물의 초기 분해온도가 273°C 였으며, 493°C 에서 거의 분해가 종료되었다. DSC에 의한 시차주사열량분석결과는 생성물의 분해온도가 293.06°C 로 관찰되었다.

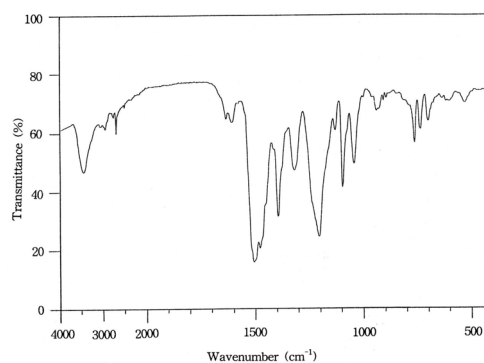


Fig. 2. IR spectrum of PDBCTAS.

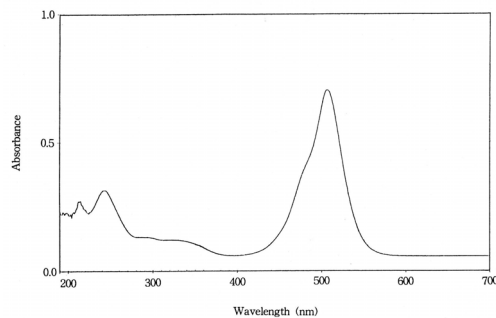


Fig. 3. UV spectrum of PDBCTAS.

Table 2. Yield and elemental analysis of PDBCTAS

| Product | Yield (%) | Elemental Analysis : found (cal.) | | |
|---------|-----------|-----------------------------------|----------------|----------------|
| | | C | H | N |
| PDBCTAS | 71.99 | 66.37 (66.41) | 5.97 (6.00) | 4.92 (4.94) |

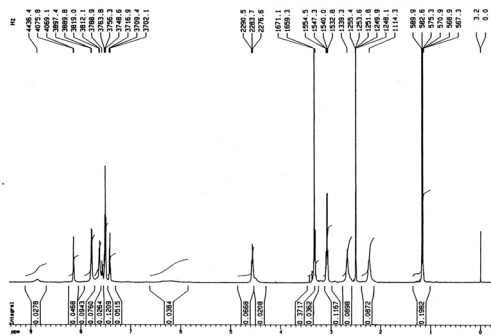
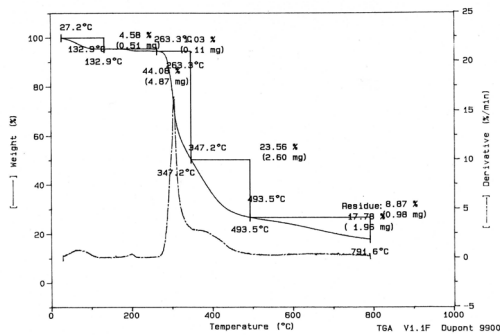
Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PDBCTAS.

Fig. 5. TGA thermogram of PDBCTAS.

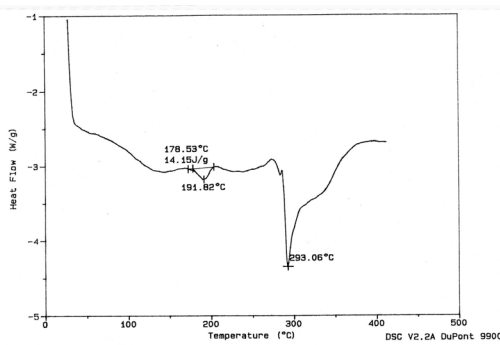


Fig. 6. DSC thermogram of PDBCTAS.

4. 결론

본 연구에서는 색조화장품 및 영상에 사용할 수 있는 녹감색소를 합성한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 색조화장품 및 영상에 이용될 수 있는 분자구조를 설계하여 우리가 원하는 물질을

합성한 후 원소분석기, IR, UV-Vis spectrophotometer, $^1\text{H-NMR}$ 분석기, 열중량분석기, 시차주사열량분석기로 확인하였다.

2. 합성된 녹감색소는 적색계통이었고, 수율은 71.99%였다.
3. UV-Vis spectrophotometer에 의한 분석결과, 메탄올 용매 하에서 생성물의 흡수 최대피크값이 507 nm로 나타났다. 따라서 benzoxazolo carbocyanine계의 전형적인 흡수 최대파장영역은 480 nm 부근에서 나타나는데 본 연구에서는 benzoxazolo carbocyanine계의 양쪽 두 개의 페닐기와 9번 위치의 페닐기에 의한 장파장 이동이 된 것으로 우리가 원하는 파장대의 부류에 속해 정확한 분자설계를 한 것으로 사료된다.
4. 합성된 화합물이 색조화장품과 사진 녹감유체에 응용될 수 있음을 알았다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 중부대학교 학술연구개발비지원에 의하여 이루어진 결과로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Linda D. Rhein, Mitchell Schlossman, Anthony O'Lenick and P. Somasundaran, "Surfactants in Personal Care Products and Decorative Cosmetics", 3rd Edition, Vol. 135, p. 345, CRC Press, New York(2007).
2. Y. J. Kim and G. Y. Kim, "Cosmetics Science", 1st Edition, p. 75, Chung-Gu Moonwhasa, Seoul(2003).
3. B. C. Ha, "Cosmetics", 2nd Edition, p. 110, Soomoonsa, Seoul(1999)
4. 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 (1996).

5. 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 (2003).
6. K. I. Jacobson and R. E. Jacobson, "Imaging Systems", 1st Edition., pp. 37-39, John Wiley & Sons, New York(1976).
7. P. Glafkides, "Photographic Chemistry", Vol. **2**, p. 729, Fountain Press, London (1960).
8. T. H. James, Note on the History of Photographic Sensitivity: Serendipity and Personal Recollections, *J. Imaging Sci.*, **29(2)**, 45 (1985).
9. H. G. Ahn, "Photographic Chemistry", p. 155, Bopkyongchoolpansa, Seoul(1985)
10. T. H. James, "The theory of the photographic process", 3rd Edition, p. 205, The Macmillan Company, New York (1967).
11. X. F. Zhou, H. J. Geise, B. X. Peng, Z. X. Li, M. Yan, R. Dommissse, and R. Carleer, The Structures of Benzoxazole Cyanine Dyes, Their Spectroscopy, and Their Performance in Photographic Emulsions, *J. Imaging Sci. Technol.*, **38**, 18 (1994).
12. L. G. S. Grooker and G. H. Keys, U. S. Patent 2,917,516 (1959).
13. S. H. Stein, U. S. Patent 3,861,919 (1975).
14. S. Dahne, Evolution of thinking on the mechanism of spectral sensitization, *J. Imaging Sci. Techonol.*, **38**, 101 (1994).
15. Y. C. Kim, Analysis of Benzoxazolo Carbocyanine Compounds using FAB/Mass Spectrometry, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23(2)**, 125 (2006).