

PC11) 염기성 용액에서 마젠타 아조메틴 색소의 퇴색 반응속도와 메커니즘

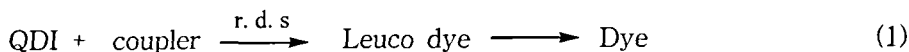
이중호*, 김정성, 김창수¹

*울산 성광여자고등학교, ¹대구대학교 사범대학 과학교육학부

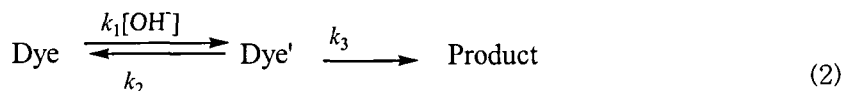
1. 서 론

아조메틴 색소 발현 연구에 있어서 커플러와 *N,N*-디에틸페닐렌디아민(*N,N*-diethyl-1,4-phenylenediamine ; ppd)류의 반응에 대한 연구가 있었다.^{1,2)} ppd는 커플러와 반응하여 아조메틴 색소를 생성한다. ppd류는 아세트아닐라이드류와 반응하여 옐로우 색소³⁾를, 피라졸린류는 마젠타 색소를^{4~7)}, 페놀류는 사이안 색소를^{8,9)} 만드는데 널리 사용되어 왔다.¹⁾

Laser trapping-spectroscopy-electrochemistry technique^{11~13)}에 의한 옐로우와 사이안 아조메틴 색소의 생성 반응에 대한 연구에 의하면 QDI는 벤조일아세트아닐라이드류 또는 페놀류와 각각 반응하여 옐로우 색소 또는 사이안 색소를 생성한다.^{14~16)} QDI와 커플러의 반응(1)에 대한 전기화학적 실험에서 류코 염료의 생성반응이 속도 결정단계로 밝혀졌다.^{17~19)}



알칼리성 용액에서 옐로우 아조메틴 색소의 가수분해 반응^{20,21)}과 나프토퀴논 이민색소의 탈색반응의 메커니즘^{22,23)}이 반응식 (2)와 같이 규명된 바 있다.



N,N-디에틸-1,4-페닐렌디아민, 마젠타 아조메틴 색소는 필름현상 과정에서 배출되는 화합물로서 환경오염을 일으키기도 하지만 중금속을 분광광도법으로 정량하는 발색색소로도 이용이 가능하다.

본 연구에서는 이들 화합물중 마젠타 아조메틴 색소의 합성과 이 색소의 퇴색반응에 대한 속도를 분광학적인 방법으로 측정하여 이 결과에서부터 가능한 메커니즘을 제시하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 시약

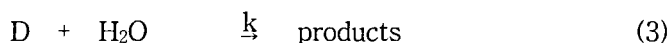
본 실험에 사용된 *N,N*-디에틸-1,4-페닐렌디아민, 3-메틸-1-페닐-2-피라졸린-5-온 과용매는 Aldrich 및 Fluka 제품의 특급 및 일급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. NaOH 수용액의 농도는 염산 표준 용액으로 결정하였다.

2.2. 마젠타 아조메틴 색소의 합성

3-메틸-1-페닐-2-피라졸린-5-온(1.74 g)의 을 2 %의 수산화나트륨수용액 150 mL에 넣어 녹인 후 *N,N*-디에틸-1,4-페닐렌디아민(5.25 g)을 50 mL 물에 녹여 저어가면서 서서히 혼합한다. 이 혼합 용액 속에 과황산암모늄(1.14 g) 수용액 50 mL를 넣고 천천히 3시간정도 저어주면 마젠타 아조메틴 화합물이 생성된다. 이 색소를 물로 충분히 씻은 다음 30 %의 에탄올 수용액으로 여러 번 씻어준 다음 데시케이터에서 진공건조시켰다.

2.3. 반응속도의 측정

에탄올 수용액에서 마젠타 아조메틴 색소의 퇴색반응식(3)의 속도를 분광광도법으로 측정하였다.



$$-d[D]/dt = k[M][H_2O] \quad (4)$$

$$-d[D]/dt = k_{\text{obs}}[M] \quad (5)$$

이 때 $k_{\text{obs}} = k[H_2O]$ 이다. D의 물-에탄올 용액에 일정 농도의 수산화나트륨 수용액을 신속히 가한 다음 시간에 따른 흡광도의 변화를 540 nm에서 측정하였다. 이 결과를 식(6)에²⁴⁾ 따라 시간 t 에 대한 $\ln(A_t - A_\infty)$ 를 그린 직선의 기울기에서부터 k_{obs} 값을 구하였다.

$$\ln(A_t - A_\infty) = k_{\text{obs}}t + \ln(A_0 - A_\infty) \quad (6)$$

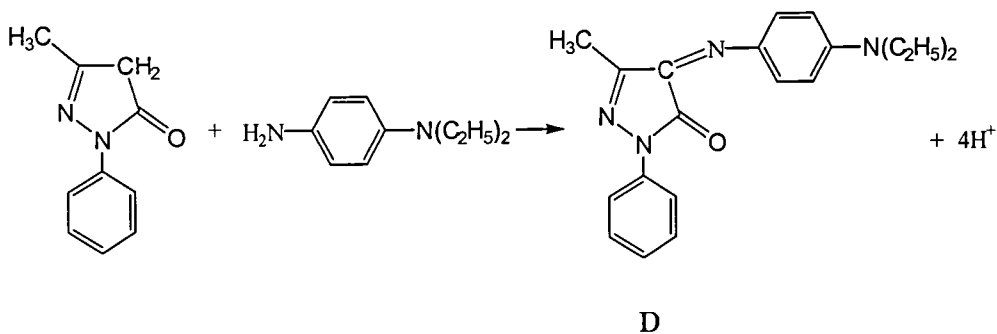
여기서 A_∞ 와 A_t 는 평형상태와 t 시간에서 각각 측정한 흡광도이다. 반응의 온도는 일정 온도의 물을 셀 주위에 순환시켜 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 까지 조절하여 측정하였다. 이 실험에서 얻어진 모든 결과는 최소자승법으로 처리하였으며 직선의 기울기의 상관계수가 0.998 이상인 것만을 사용하였다.

2.4. 기기

원소분석은 원소분석기(Elemental Bario EL)를 사용하여 분석하였으며 ^{13}C -NMR 스펙트럼은 ^{13}C -NMR 분광기(Varian Mercury 300)를 사용하여 클로로포름- CDCl_3 용매에서 얻었다. GC/MS스펙트럼은 분광기(Shimazu GC/MS-QP5050A)를 사용하였고, 적외선 흡수 스펙트럼은 적외선 분광광도계(Shimazu Genesis II IR-440)를 사용하여 KBr 원판법으로 얻었다. 반응속도 측정은 UV/Vis 분광광도계(Jasco V-530)를 사용하였다.

3. 결 론

분광학적 결과와 원소분석 결과로부터 *N,N*-디에틸-1,4-페닐렌디아민은 3-메틸-1-페닐-2-피라졸린-5-온의 카르보닐기에 있는 활성 메틸렌기의 α -탄소와 결합하여 마젠타 아조메틴 색소(D)를 만든다는 것을 알 수 있었다.



본 실험의 염기 농도범위에서 $[D] = 1.70 \times 10^{-5} \text{ M}$ 이고 $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 일 때 염기의 농도에 따른 M의 관찰된 퇴색 반응의 속도상수는 Table 2와 같다. 이 결과를 식(8)으로 나타낼 수 있다.

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] \quad (8)$$

Table 1의 결과를 Grunwald-Winstein 식(9)에 따라 용매이온화지수(Y)에 대하여 관찰된 퇴색반응속도상수의 대수 값의 변화를 나타낸 결과는 Fig. 7과 같다.^{27,28)}

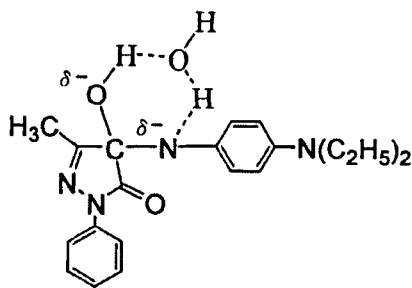
$$\log(k'/k'') = mY \quad (9)$$

마젠타 색소의 퇴색반응에서 m값이 0.21 ± 0.03 으로 t-BuCl의 가수분해 반응에 대해 1인 것에 비하여 아주 작은 값을 보여 주었다. 따라서 이 반응은 t-BuCl의 해리 성 반응과는 거리가 먼 회합 성 메커니즘에 의하여 진행됨을 알 수 있다.

$[M] = 1.70 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 1.60 \times 10^{-3} \text{ M}$ 일 때 마젠타 색소의 퇴색반응에 대한 온도의존성을 알아 본 결과 온도에 따른 관찰된 속도상수는 Table 2와 같다.

이상의 결과에서 반응은 두 가지 과정을 거쳐 반응이 진행됨을 알 수 있었다. 그 한 과정은 물에 의한 D의 분해²²⁾가 일어나 생성물로 진행되는 반응이며, 다른 한 과정은 M의 $>\text{C}=\text{N}$ -결합의 탄소에 OH^- 가 더해져²²⁾ MOH^- (F)로 된 다음, 물 분자에 의한 분자 내 수소결합을 이루는 중간체 생성물을 이룬 후 생성물로 빠르게 진행되는 반응을 들 수 있다.²⁰⁾ 이에 실험결과와 일치하는 가능한 메커니즘을 제시하면 다음과 같다.





첫 단계 반응에서는 D의 메틴 탄소가 OH⁻와 결합하여 F를 생성하고 F는 물분자와 반응하여 E로 안정화된다. 속도결정단계에서 E는 분해생물을 생성한다.

위 메커니즘에서 속도 식을 유도하면 식(14)와 같다.

$$-d[D]/dt = \{k_6 + k_7K_1K_2[OH^-][H_2O]\}[D] \quad (14)$$

여기서 $k_6 = k_0$ 이고 $k_7K_1K_2 = k_{OH}$ 라고 가정하면 이 결과는 실험 속도식과 일치한다.

결론적으로 마젠타 아조메틴 색소의 퇴색반응은 수산화이온이 촉매로 작용하는 반응으로 활성화 상태에서 중간체인 E를 거쳐 가수분해되며, 물이 결합하는 반응단계가 속도 결정단계로 추정 된다

4. 요약

3-메틸-1-페닐-2-피라졸린-5-온과 N,N-디에틸-1,4-페닐렌디아민의 반응에서 마젠타 아조메틴색소(M)를 합성하였다. 마젠타 아조메틴 색소는 에탄올, 아세톤, 그리고 클로로포름에 잘 녹는다. 원소분석, 핵자기공명스펙트럼, 적외선 흡수 스펙트럼, 그리고 GC/MS 스펙트럼에서부터 마젠타 아조메틴 색소임을 확인하였다. 마젠타 아조메틴 색소는 염기성용액에서 분해된다. 에탄올 수용액에서 염기에 의한 마젠타 아조메틴 색소의 퇴색반응을 분광학적인 방법으로 540 nm에서 측정하였다. 그리고 OH⁻와 H₂O(11~40 M의 범위)의 농도가 증가함에 따라 퇴색반응속도는 증가하였다. 이 반응에 대한 실험속도 식은 다음과 같다.

$$-d[D]/dt = \{k_0 + k_{OH}[OH^-][H_2O]\}[D]$$

이 속도식과 일치하는 메커니즘을 제시하였다.

참 고 문 헌

- McQueen, D. M., and Woodward, D. W., 1951, Synthetic Color-forming Photographic Colloids, J. Am. Chem. Soc., 73, 4930 - 4934.
- Hänsel, W., 1976, Zur Darstellung und Struktur von Pyrazolon-Azomethinfarbstoffen, Archiv der Pharmazie, 309, 893-900.
- Vittum, P. W., Sawdey, G. W., Herdle, R. A., and Scholl, M. K., 1950, The Formation

- of Azomethine Dyes from 4-Arylazo-5-pyrazolones, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1533-1536.
- Brown, G. H., Graham, B., Vittum, P. W., and Weissberger, A., 1951, Azomethine Dyes. I. Color and Constitution of Pyrazolone Azomethine Dyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 919-926.
- Zollinger, H., 1991, *Color Chemistry* 2nd ed., VCH, 363-367pp.
- Nakatani, K., Uchida, T., Misawa, H., Kitamura, N., and Masuhara, H., 1994, Laser trapping and electrochemistry of single oil droplet in water: electron transfer across the oil-droplet|electrode interface, *J. Electroanal. Chem.*, 367, 109-114.
- 上原麗樹, 佐治哲夫, 1996, 寫眞の發色現像基づく色素薄膜の電解合成, *日本化學會誌*, No. 11, 938-942.