



디니트로티오펜계 분산염료인 C. I. Disperse Green 9의 알칼리 가수분해 반응속도 및 반응메카니즘

박건용* · 김재현

청운대학교 패션디자인섬유공학과

Kinetics and Mechanism for Alkaline Hydrolysis of Dinitrothiophene Disperse Dye(C. I. Disperse Green 9)

Geon Yong Park* and Jae Hyoun Kim

Dept. of Fashion Design & Textile Eng., Chungwoon Univ., Hongsung, Korea

(Received: June 7, 2007/Revised: July 13, 2007/Accepted: August 9, 2007)

Abstract— Kinetics and mechanism for alkaline hydrolysis of C. I. Disperse Green 9(G-9) of dinitrothiophene disperse dye were investigated. As soon as G-9 contacted with alkali, instant and continuous decreases of color strength of G-9 followed with increasing time. The hydrolysis rate of G-9 increased with increasing alkali, and it was found that alkali appeared first order dependence. The observed rate constants obtained from hydrolysis of various amount of dye were similar values, and calculation of initial rates showed that G-9 hydrolyzed by first order reaction for dye. Therefore it was confirmed that the overall reaction was second order, SN_2 of nucleophilic substitution reaction. Increasing temperature enhanced the hydrolysis of G-9. From the results of hydrolysis performed at various temperatures, it was obtained that activation energy(E_a) was 12.6 kcal/mole, enthalpy of reaction(ΔH) was 12.0 kcal/mole, and entropy of reaction(ΔS) was 29.8 J/mol · K.

Keywords: Dinitrothiophene disperse dyes, Kinetics and mechanism for alkaline hydrolysis, SN_2 of nucleophilic substitution reaction, Activation energy(E_a)

1. 서 론

폴리에스테르 직물의 분산염료에 의한 날염에서 첨단 기술로 크게 각광을 받고 있는 알칼리 발염은 분산염료의 알칼리 가수분해 성질을 이용한 것으로 1975년 영국 ICI사의 diester기를 갖는 알칼리 가용형 분산염료 개발을 선두로 하여 일본과 유럽에서 그 연구가 활발히 전개되어 티오펜, 티아졸, 메틴 또는 이미다졸계 등의 알칼리 가발형(可拔型) 분산염료가 계속적으로 연구 개발되었다^{1,2)}.

티오펜계 분산염료는 1972년 ICI에서 처음 특허로 발표했³⁾, 이어 Kodak, Sandoz 및 Gewald 등에서도 개발이 이루어졌다. 청색의 티오펜계

분산염료는 티오펜환의 3-과 5- 위치에 전자흡인 성기를 가져야만 하는데 현재 이러한 형태의 염료로는 ICI에서 특허로 발표한 C. I. Disperse Blue 284와 C. I. Disperse Green 9의 두 염료가 대표적이며, 특히 초록빛의 청색 염료는 아직까지는 어떠한 안트라퀴논계 염료나 아조벤젠 유도체 혹은 다른 종류의 헤테로환 아조염료로도 얻어질수 없는 독특한 색이다. 따라서 최근 일본과 유럽의 염료메이커에서는 3,5-dinitrothiophene과 3-cyano-5-nitrothiophene계 분산염료에 대한 특허 활동을 활발하게 전개해 나가고 있다.

본인 등이 앞서 실험한 각종 아조계 분산염료에 대한 알칼리 가수분해 연구에서 분해 생성물

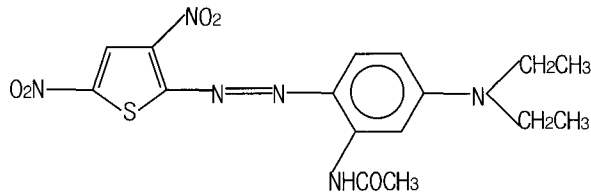
*Corresponding author. Tel.: +82-41-630-3104; Fax.: +82-41-633-8747; e-mail: pgy313@chungwoon.ac.kr

구조 분석에 의해 제안된 가수분해 반응메카니즘은 반응속도 연구에 의해 확인할 필요가 있다^{4,8)}. 이 연구는 색상이 선명하고 침염은 물론 날염에서도 알칼리 가발형 분산염료로 효과가 뛰어나 크게 주목을 받고 있는 디니트로티오펜계 분산염료인 C. I. Disperse Green 9의 알칼리 가수분해 거동과 반응메카니즘을 반응속도 연구를 통해 구체적으로 고찰함으로써 디니트로티오펜계 분산염료 화학적 특성에 대해 살펴보고자 한다.

2. 실험

2.1 염료 및 시약

C. I. Disperse Green 9의 화학구조식은 다음과 같다.



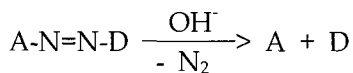
염료는 시판품(ICI제품)을 아세톤으로 속슬래 추출 후 아세톤과 메탄올의 1:1 혼합용액으로 부터 재결정법에 의해 정제했으며, 분광광도계와 TLC를 이용해 정제를 확인했다. 또한 정제 염료를 FT-IR, NMR 및 Mass 스펙트로메터로 측정하여 구조를 확인했다.

2.2 가수분해 반응 및 측정

정제한 분산염료를 아세톤에 용해시킨 염액 ($1 \times 10^{-5} \text{M} \sim 7 \times 10^{-5} \text{M}$)과 NaOH 수용액(0.015M ~ 0.1M)을 소정온도(45°C ~ 60°C)에서 1:1로 혼합하여 소정시간 반응시켰으며, 반응시간에 따른 투과율 변화를 Color Quality Control System (ICS-TEXICON Ltd.)으로 측정했다^{4,5)}.

3. 결과 및 고찰

디니트로티오펜계 분산염료인 G-9의 알칼리 가수분해 반응메카니즘은 앞의 실험에서 반응거동과 반응생성물 분석 등을 통해 다음과 같이 추정되었다²⁾.



(A : 전자수용체인 디니트로티오펜환, -N=N- : 아조기, D : 전자공여체인 방향환)

위의 가수분해 반응을 유사일차 반응으로 간주한다면 속도식은 다음과 같다^{4,5)}.

$$v = -d[\text{Dye}]/dt = dx/dt = k(x_0 - x) \quad (1)$$

(v : 반응속도, [Dye] : 염료 농도, t : 가수분해 반응시간, x : t시간까지의 분해 염료 농도, k : 반응속도 상수, x_0 : 초기 염료 농도)

(1)식을 t에 관해 적분하여 풀면

$$-\ln\{(x_0 - x)/x_0\} = kt \quad (2)$$

와 같이 된다. (2)식을 처리하기 편리하도록 흡광도로 나타내면 다음의 (3)식이 된다.

$$-\ln\{(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)\} = kt \quad (3)$$

(A_0 : 초기 흡광도, A_∞ : 반응완료 후의 평형흡광도, A_t : 임의의 시간 t에서의 흡광도)

염료가 알칼리에 의해 가수분해 되는 경우 알칼리는 반응촉매 역할을 하므로 알칼리를 촉매로 간주했을 때 전체반응을 나타내는 총괄 반응속도식은 다음 (4)식으로 된다.

$$v = k_0[\text{Dye}]^n + k_{OH^-}[\text{OH}^-]^m[\text{Dye}]^n \quad (4)$$

(k_0 : 알칼리 부재시의 반응속도 상수, k_{OH^-} : 알칼리에 의한 반응속도 상수, [OH⁻] : 알칼리인 NaOH 농도, m : 알칼리농도의 반응차수, n : 염료농도의 반응차수)

이 때 알칼리가 존재하지 않을 때는 거의 가수분해 반응이 일어나지 않으므로 알칼리가 존재하지 않을 때의 반응속도 상수 k_0 는 무시할 수 있다. 따라서 총괄 반응속도식은 식(5)와 같이 된다.

$$v = k_{OH^-}[\text{OH}^-]^m[\text{Dye}]^n = k_{obs}[\text{Dye}]^n \quad (5)$$

(k_{obs} : 겉보기 반응속도 상수)

여기서 k_{obs} 는 (3)식의 k에 해당되는 것으로 시간에 대해 $-\ln\{(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)\}$ 를 플롯하여 얻을 수 있으며, $k_{OH^-}[\text{OH}^-]^m = k_{obs}$ 이므로 [OH⁻]과 [Dye]의 반응차수 m, n 및 알칼리에 의한 반응속도 상수 k_{OH^-} 를 식 (6)과 (7)로 부터 구할 수 있다.

$$\ln k_{obs} = m \ln[\text{OH}^-] + \ln k_{OH^-} \quad (6)$$

$$\ln v = n \ln[\text{Dye}] + \ln k_{obs} \quad (7)$$

(k_{obs} : 겉보기 반응속도 상수, k_{OH^-} : 알칼리에 의한 반응속도 상수)

(7)식에서 v 는 초기 반응속도이며, $[Dye]$ 는 초기 염료 농도이다. 일정 농도의 G-9을 여러 농도의 알칼리에 의해 가수분해 반응시켰을 때의 스펙트럼 변화를 Fig. 1에 예시했고, 아울러 이들 스펙트럼으로부터 (3)식에 의해 각각의 알칼리 농도에 대한 반응속도 상수를 구하기 위해 시간에 따른 $-\ln\{(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)\}$ 를 Fig. 2에 도시했다.

알칼리 가수분해 반응시간에 따른 스펙트럼 변화를 보면 어느 경우에서나 염료가 알칼리와 접촉하자마자

큰 농도 저하와 동시에 다소의 천색이동을 일으켰고 반응시간이 증가함에 따라 점차적으로 계속적인 농도 저하가 일어났다. 또한 알칼리 농도가 클수록 가수분해 반응속도가 매우 빨라졌는데 이는 반응속도 상수 결정을 위한 그림에서 직선의 기울기로부터 뚜렷하게 확인할 수 있다. 이 때 각 알칼리 농도에서의 직선의 기울기는 겉보기 반응속도 상수 k_{obs} 로써 알칼리 농도가 증가할수록 기울기가 현저히 커졌으며 각각의 반응속도 상수를 Table 1에 나타냈다.

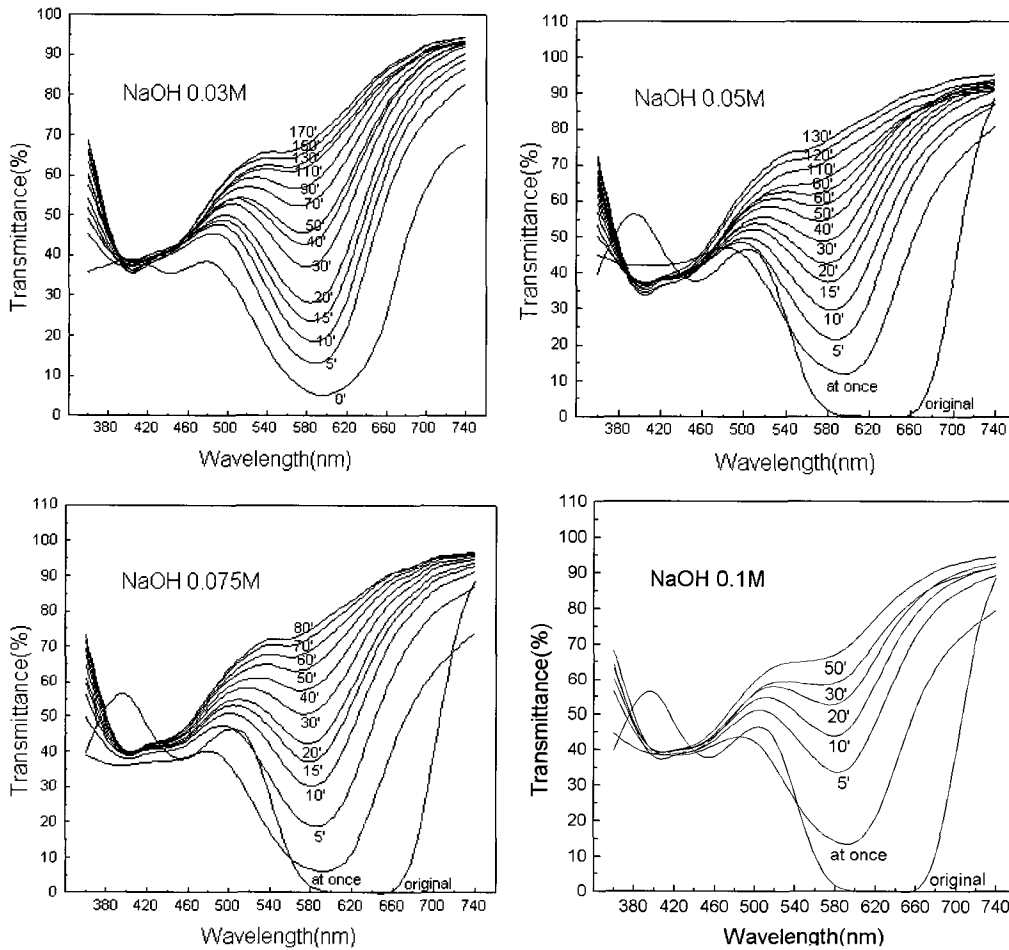


Fig. 1. Visible spectra of G-9 hydrolyzed in acetone/water solutions of various amount of NaOH(0.015~0.1M) at 60°C(G-9: $5 \times 10^{-5}M$).

Table 1. Observed rate constants for alkaline hydrolysis of G-9($5 \times 10^{-5}M$) in various amount of NaOH, and values of initial rates and observed rate constants for various amount of G-9 in NaOH(0.05M) solution at 60°C

[OH] (M)	$-\ln[OH]$	k_{obs} (min^{-1})	$-\ln k_{obs}$	Dye (x_0 , M)	$-\ln x_0$	$x_s(\times 10^{-5}M)$ $/A_s(O.D.)^{(1)}$	$-\ln v^2$	k_{obs} (min^{-1})
0.015	4.2	0.0095	4.66	1×10^{-5}	11.51	0.399/0.175	13.63	0.031
0.030	3.5	0.0172	4.06	3×10^{-5}	10.41	0.988/0.432	12.42	0.028
0.050	3.0	0.0270	3.61	5×10^{-5}	9.9	1.500/0.657	11.87	0.029
0.075	2.6	0.0380	3.27	7×10^{-5}	9.57	2.110/0.923	11.54	0.030
0.100	2.3	0.0573	2.86					

1) x_s, A_s : dye concentration(x_s) and absorbance(A_s) after 5 min, 2) $v=(x_0-x_s)/t, t=5$ min

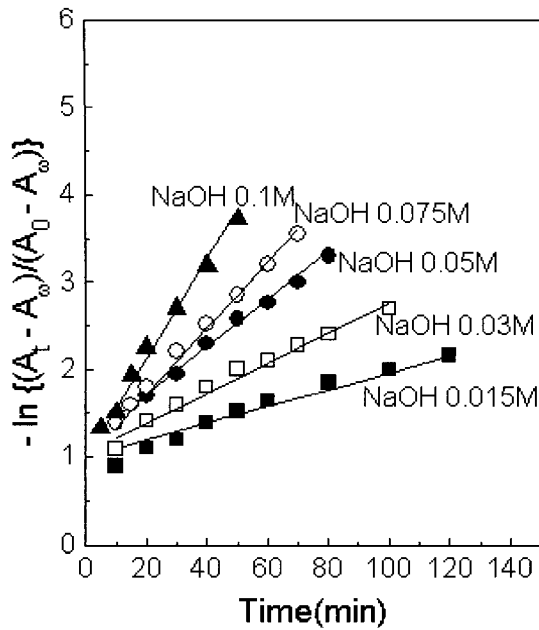


Fig. 2. Plot of $-\ln\{(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)\}$ vs. time for G-9 hydrolysis of various amount of NaOH(G-9: $5 \times 10^{-5}M$, $60^\circ C$).

Fig. 3에는 여러 가지 염료 농도에 대해 NaOH 0.05M로 가수분해 반응시켰을 때 스펙트럼이 변화하는 거동을 예시했다. 또한 Fig. 1에서의 알칼리 농도에 따른 반응속도 상수로 부터 (6)식을 플랫폼하여 알칼리 농도의 반응차수 m 을 구했고, 동시에 (7)식에 의거하여 초기 염료 농도 x_0 에 대해 초기 반응속도 v 를 대수 형태로 플랫폼하여 염료 농도의 반응차수 n 을 구했으며, 이들을 역시 Fig. 4에 도시했다.

염료 농도에 따른 가수분해 거동을 보면 Fig. 1에서와 마찬가지로 각 경우 모두 초기에 급격한 가수분해에 의한 염료 농도 저하와 친색이동이 일어났다. 한편 염료 농도가 증가할수록 반응완료까지의 시간이 점차 증가했는데 염료 농도에 따른 반응속도 차이를 비교하기 위해 각 스펙트럼으로부터 겹보기 반응속도 상수 k_{obs} 를 구해 Table 1에 나타냈다.

염료 농도에 따른 반응속도 상수는 평균 $0.03min^{-1}$ 로 대략 비슷한 반응속도로 가수분해가 일어남을

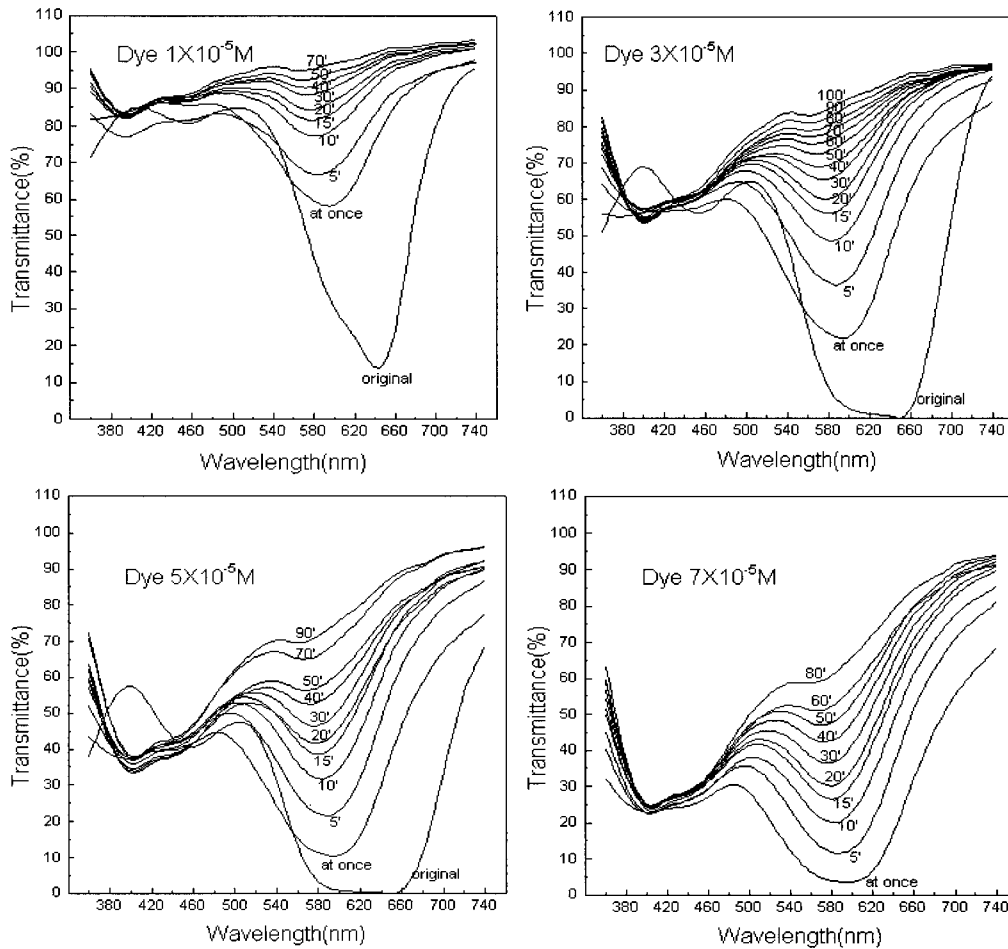


Fig. 3. Visible spectra of G-9 hydrolyzed in acetone/water solutions of various amount of G-9 ($1 \sim 7 \times 10^{-5}M$) at $60^\circ C$ (NaOH: 0.05M).

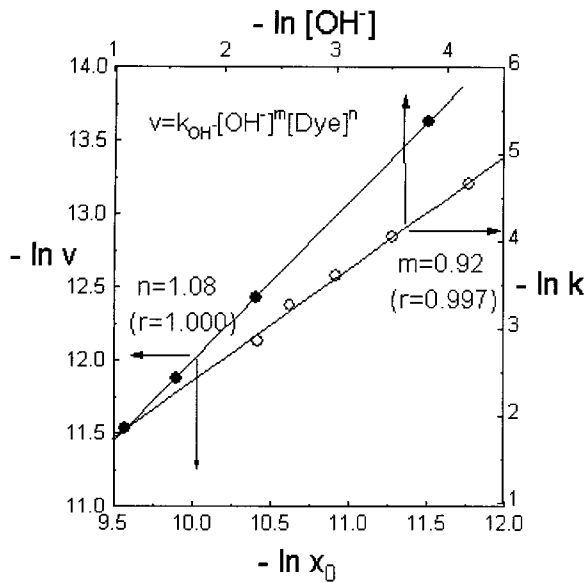


Fig. 4. Plots of $-\ln k$ vs. $-\ln[\text{OH}^-]$ and $-\ln v$ vs. $-\ln x_0$ for G-9 hydrolysis.

알 수 있는데 이로써 염료 농도는 반응속도에는 별 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었다. 알칼리 농도와 염료 농도의 반응차수 m 과 n 을 구하기 위해 Table 1에 각 변수의 수치를 기록했다.

(6)식으로 부터 알칼리 농도의 반응차수를 구하기 위해 $-\ln[\text{OH}^-]$ 에 대해 $-\ln k_{\text{obs}}$ 를 플롯한 결과 직선이 얻어졌고 이때 직선의 기울기는 0.92(상관계수 $r=0.997$)으로 알칼리 농도에 대해 대략 1차의 반응차수를 보였고, 알칼리에 의한 반응속도 상수 k_{OH^-} 는 0.992 min^{-1} 임을 알았다. 염료 농도의 반응차수는 초기의 반응속도로부터 구했는데 5분 반응 후의 잔류염료 농도 x_s 로부터 v 를 구했고, v 의 대수값을 초기 염료 농도 x_0 의 대수값에 대해 플롯하여 기울기가 1.08(상관계수 $r=1.000$)인 직선을 얻었는데 이것으로 염료 농도에 대한 반응차수 역시 대략 1차임을 알았다. 따라서 G-9의 알칼리 가수분해 반응은 다음 (8)식과 같이 전체적으로 2차 반응임을 확인할 수 있었다.

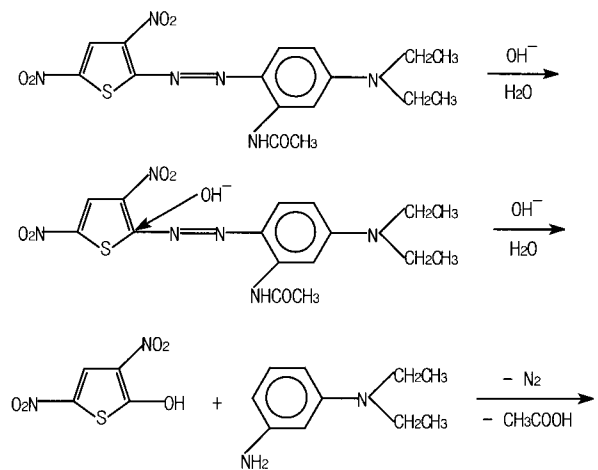
$$v = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]^{0.92} [\text{Dye}]^{1.08} \quad (8)$$

Table 2. Values of observed rate constant(k_{obs}) and activation parameters for alkaline hydrolysis of G-9($5 \times 10^{-5} \text{M}$) in NaOH(0.05M) solution at different temperatures

Temp. (°C)	T(K)	(1/T) × 10 ³	k _{obs} (min ⁻¹)	- ln k ¹⁾	k/T (× 10 ⁻⁵)	- ln(k/T)	- Tln(k/T)
45	318	3.145	0.011	4.51	3.459	10.272	3267
50	323	3.096	0.014	4.27	4.334	10.054	3247
55	328	3.049	0.019	3.96	5.793	9.756	3200
60	333	3.003	0.027	3.61	8.108	9.420	3137

1) $k = k_{\text{obs}}$

따라서 G-9의 알칼리 가수분해 반응 메카니즘은 알칼리에 의한 친핵치환반응 중에서도 $\text{S}_{\text{N}}2$ 반응이므로 다음과 같은 반응 메카니즘을 제안할 수 있다. 즉 아조기에 인접한 티오펜환 중의 탄소가 아조기와 강한 전자흡인성기인 두 개의 니트로에 의해 상대적으로 전자 밀도가 낮기 때문에 강한 친핵체인 히드록시 음이온에 의해 쉽게 친핵공격을 받게 됨으로써 치환반응이 일어나고 이때 반응속도는 친핵체인 알칼리의 농도에 의존하게 된다.



G-9의 알칼리 가수분해 반응에 있어 활성화 파라미터들을 살펴보기 위해 여러 반응온도에서의 가수분해에 의한 스펙트럼 변화를 살펴보았으며, 이들을 Fig. 5에 나타냈다. 앞에서와 마찬가지로 초기에는 큰 폭으로 염료 농도 저하가 일어나다 반응시간이 증가함에 따라 다소 완만한 저하를 보였으며, 반응온도가 높을수록 매우 빠른 가수분해에 의한 염료 농도 저하가 나타났다. 각 온도에서의 이들 스펙트럼으로부터 겉보기 반응속도 상수를 구하기 위해 $-\ln\{(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)\}$ 를 시간에 대해 플롯하여 Fig. 6에 나타냈다. 네 온도의 경우 모두 직선이 얻어졌고 온도가 증가할수록 직선의 기울기에 해당하는 반응속도 상수 k 가 커졌으며 그 수치를 Table 2에 나타냈다.

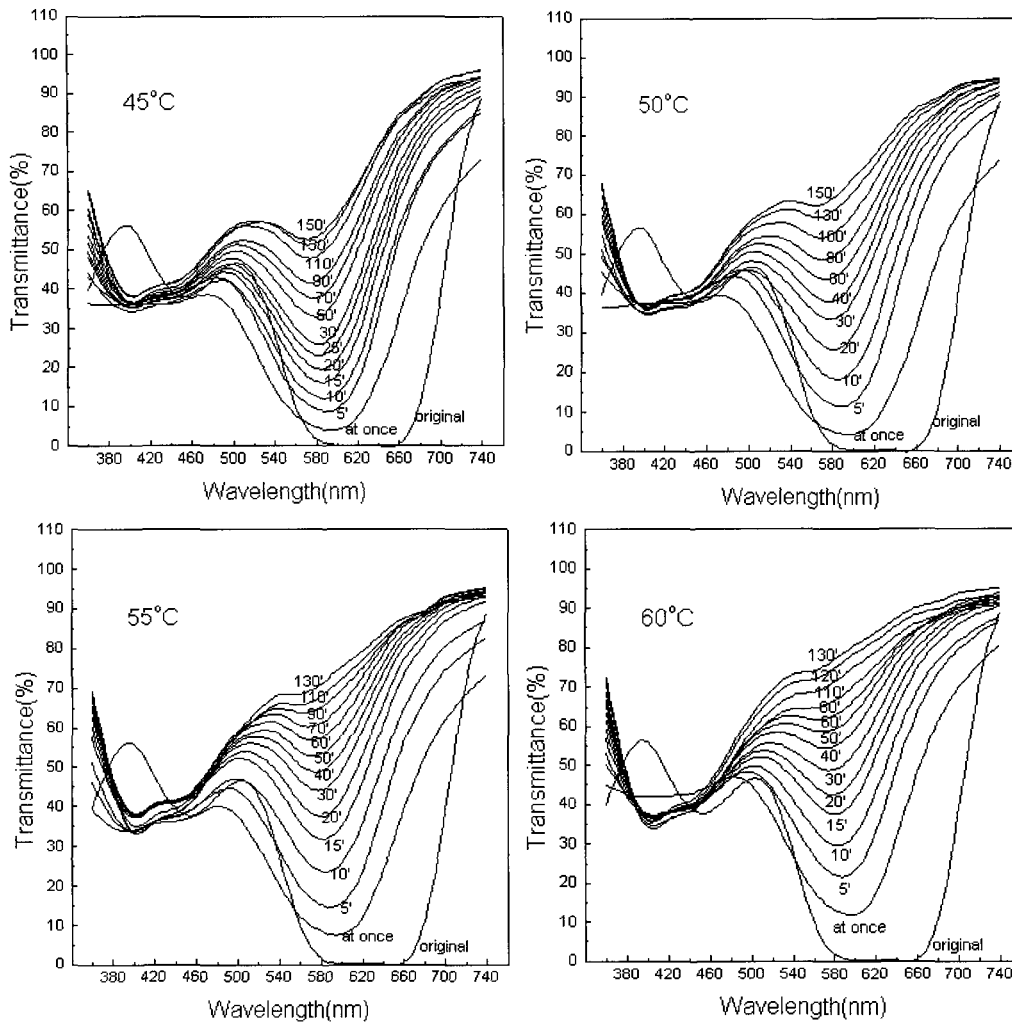


Fig. 5. Visible spectra of G-9 hydrolyzed in acetone/water solutions at different temperatures(45~60°C, G-9: 5×10^{-5} M, NaOH: 0.05M).

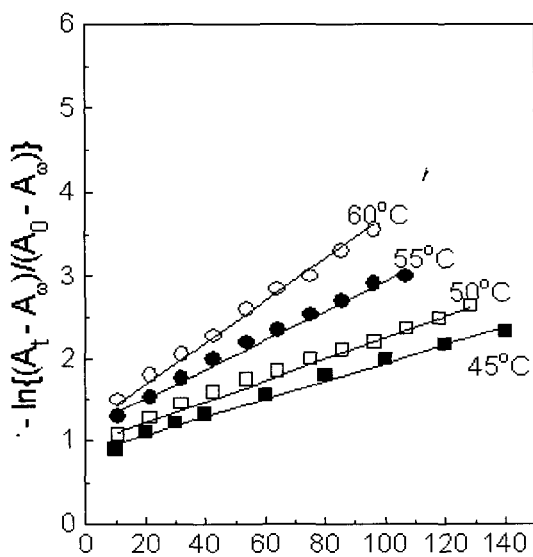


Fig. 6. Plot of $-\ln\{(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)\}$ vs. time for G-9 hydrolysis of various temperatures(G-9: 5×10^{-5} M, NaOH: 0.05M).

반응속도 상수 k 와 절대온도 T 를 변수로 하는 아레니우스식으로 부터 얻은 (9)식에 의해 활성화 에너지 E_a 를 구할 수 있으며 이를 Fig. 7에 도 시했다.

$$E_a = -R \frac{d(\ln k)}{d(1/T)} \quad (9)$$

(R : 기체상수, T : 절대온도)

$(1/T) \times 10^3$ 에 대해 $-\ln k$ 를 플롯하여 직선이 얻 어졌으며 이 직선의 기울기로부터 활성화 에너지 E_a 가 12.6 kcal/mole임을 알았다.

또한 G-9의 알칼리 가수분해 반응의 엔탈피(ΔH)와 엔트로피(ΔS)를 구하기 위해 다음과 같이 식을 정리했다^{4,5}.

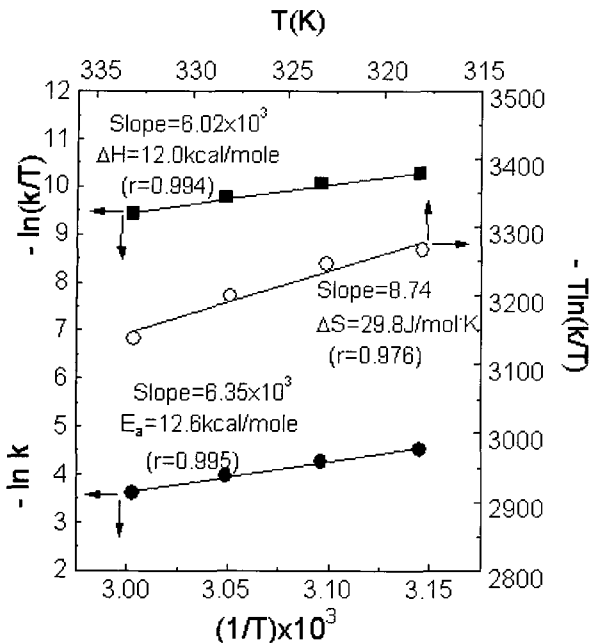


Fig. 7. Plots of $-\ln k$ vs. $(1/T) \times 10^3$, $-\ln(k/T)$ vs. $(1/T) \times 10^3$ and $-T \ln(k/T)$ vs. T for activation energy (E_a), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) of G-9 hydrolysis.

임의의 두 온도 T_i , T_j 에서의 Eyring 속도식인 다음의 (10)식과 (11)식에서 온도 범위가

$$k_i = (KT_i/h)e^{AS/R}e^{-\Delta H/RT_i} \quad (10)$$

$$k_j = (KT_j/h)e^{AS/R}e^{-\Delta H/RT_j} \quad (11)$$

(K : Boltzman 상수, 1.38×10^{-16} erg.K⁻¹; h : Plank 상수, 6.626×10^{-27} erg.s)

그다지 크지 않을 경우 ΔH 와 ΔS 는 거의 일정한 값으로 볼 수 있으므로 위의 두 식을 연립하여 풀면 (12)와 (13)식을 얻을 수 있다.

$$\Delta H = \frac{RT_i T_j}{T_i - T_j} \ln \frac{k_i T_j}{k_j T_i} = R \frac{d \ln(k/T)}{d(1/T)} \quad (12)$$

$$\Delta S = \frac{R}{T_i - T_j} \ln \frac{(k_i/T_i)^{T_i}}{(k_j/T_j)^{T_j}} - R \ln(K/h) = R \frac{dT \ln(k/T)}{dT} - R \ln(K/h) \quad (13)$$

이 실험에서의 T 와 k 로 부터 구한 (12)와 (13)식의 각 변수들 값을 Table 2에 정리했다. (12)식의 경우 $(1/T)$ 에 대해 $\ln(k/T)$ 를 플롯하여 얻은 직선의 기울기로부터 ΔH 를 구할 수 있는데 여기서 얻은 엔탈피 ΔH 는 12.0 kcal/mole이었다.

역시 비슷한 방법으로 (13)식에 의해 $T \ln(k/T)$

를 T 에 대해 플롯하여 얻은 직선의 기울기로부터 엔트로피 ΔS 가 29.8 J/mol · K 임을 알았다.

4. 결 론

G-9의 알칼리 가수분해는 염료가 알칼리와 접촉하자마자 가수분해에 의해 크게 그리고 반응시간이 증가함에 따라 계속적으로 농도 저하가 일어났다. 알칼리 농도가 클수록 가수분해 반응속도가 매우 빨라졌고, 알칼리 농도의 반응차수는 1차였다. 염료 농도에 따른 반응속도 상수는 대략 비슷했고 염료 농도에 대한 반응차수 역시 1차임을 알았다. 따라서 G-9의 알칼리 가수분해 총괄반응메카니즘은 2차반응으로 SN_2 에 의한 친핵치환반응임을 확인할 수 있었다. 반응온도가 높을수록 매우 빠른 가수분해가 일어났고, 각 온도에서의 반응속도 상수로부터 활성화 에너지 E_a 가 12.6 kcal/mole이고, 엔탈피 ΔH 가 12.0 kcal/mole, 엔트로피 ΔS 가 29.8 J/mol · K임을 알았다.

참고문헌

1. G. Y. Park, C. H. Lee and J. W. Kim, The Alkaline Hydrolysis of Azo Disperse Dyes(III), *J. Korean Fiber Soc.*, **30**(8), 459-464(1993).
2. G. Y. Park, J. A. Yu, H. E. Oh and J. W. Kim, The Alkaline Hydrolysis of Azo Disperse Dyes (IV), *J. Korean Fiber Soc.*, **30**(7), 513-518(1993).
3. ICI, *German P.2304202*(1972).
4. G. Y. Park and C. H. Park, Kinetics and Mechanism for Alkaline Hydrolysis of C. I. Disperse Blue 284, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**(10), 882-887(1996).
5. G. Y. Park, C. H. Park and P. K. Pak, Kinetics and Mechanism for Alkaline Hydrolysis of C. I. Disperse Blue 79, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **13**(5), 312-319(2001).
6. G. Y. Park and J. W. Kim, Spectral Study on the Alkaline Hydrolysis of Some Cyano Substituted 4-Amino-4'-Nitroazobenzene Dyes, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**(11), 873-885(1993).
7. G. Y. Park and J. W. Kim, Spectral Study on the Alkaline Hydrolysis of Some 4-Aminoazo benzene Dyes Bearing a -OH, -OCOR, -OCOOR or COOR Residue in N-alkyl Group, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**(12), 951-960(1993).

8. G. Y. Park, Y. C. Park, B. S. Lee and J. W. Kim,
The Alkaline Hydrolysis of Azo Disperse

Dyes (V), *J. Korean Fiber Soc.*, **30(8)**, 587-592
(1993).