

염기성 용액에서 마젠타 아조메틴 색소의 퇴색 반응속도와 메커니즘

이 중 호 · 김 정 성 · 김 창 수
대구대학교 과학교육학부

(2005년 1월 7일 접수; 2005년 7월 7일 채택)

Rates and Mechanism of Fading Reaction of Magenta Azomethine Dye in Basic Solution

Joong-Ho Lee, Jung-Sung Kim and Chang-Su Kim

Department of Science Education, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

(Manuscript received 7 January, 2005; accepted 7 July, 2005)

A magenta azomethine dye(D) was synthesized from the reaction of 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one with *N,N*-diethyl-1,4-phenylenediamine. The magenta azomethine dye was identified on the basis of elemental analysis, ¹³C-NMR, infrared, and GC/MS studies. The magenta azomethine dye was decomposed in a basic solution. Rate constants of the fading reaction of magenta azomethine dye in ethanol-water solvent were measured spectrophotometrically at 540 nm. Reaction rate was increased with the increase of [OH⁻] and [H₂O] in the region of [H₂O]= 11~40 M. The reaction was governed by the following rate law.

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

A possible mechanism consistent with the empirical rate law has been proposed.

Key Words : Magenta azomethine dye, 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one, *N,N*-diethyl-1,4-phenylenediamine

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, 피라졸론류는 마젠타 색소를^{4~7)}, 페놀류는 사이안 색소를^{8,9)} 만드는데 널리 사용되어 왔다¹⁾. 마젠타 아조메틴 색소를 형성하는데 사용되는 커플러 A는 3-메틸-1-페닐-2-피라졸린-5-온류으로서 A의 케톤형이나 엔올형이 퀴논다이민(QDI)와 반응한다¹⁰⁾. 케톤형과 엔올형사이는 다음과 같은 평형 관계가 있다.

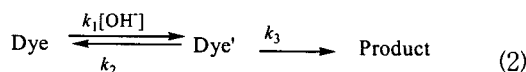
케톤형과 엔올형의 평형관계로 가는 데는 케톤형이나 엔올형에서 수소가 해리되는 컨쥬게이트 염기를 거친다. 마젠타 커플러인 B는 카르보닐기의 α-

탄소에 있는 메틸렌기와 ppd의 산화생성물인 (QDI)과 반응하여 마젠타 아조메틴 색소 C를 생성한다¹⁰⁾. B의 R₂가 수소일 경우 4당량 마젠타 커플러가 되고 알킬기로 치환되면 2당량 커플러가 된다.

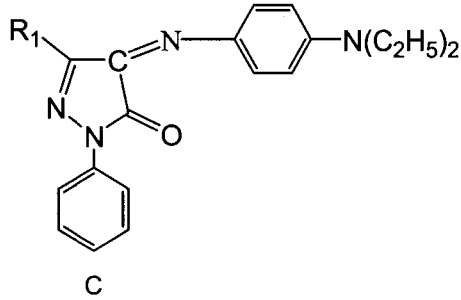
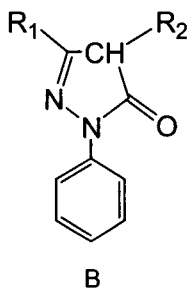
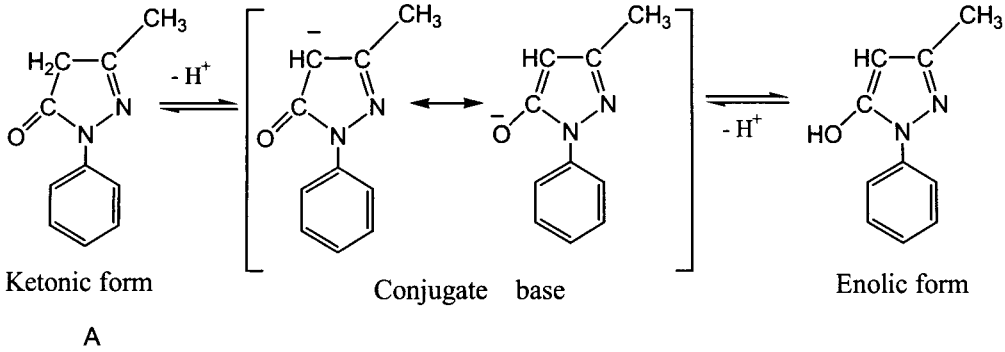
Laser trapping-spectroscopy-electrochemistry technique^{11~13)}에 의한 옐로우와 사이안 아조메틴 색소의 생성 반응에 대한 연구에 의하면 QDI는 벤조일아세트아닐라이드류 또는 페놀류와 각각 반응하여 옐로우 색소 또는 사이안 색소를 생성한다^{14~16)}. QDI와 커플러의 반응(1)에 대한 전기화학적 실험에서 류코 염료의 생성반응이 속도 결정단계로 밝혀졌다^{17~19)}.



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



Corresponding Author : Joong-Ho Lee, Department of Science Education, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea
Phone: +82-52-277-3171~3
E-mail: l5764321@hanmail.net



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. 실험

2.1. 시약

본 실험에 사용된 *N,N*-디에틸-1,4-페닐렌디아민, 3-메틸-1-페닐-2-피라졸린-5-온 과 용매는 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)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 진공 건조시켰다. Anal. Calc'd.(%) for

$C_{20}H_{22}N_4O$: Calc'd C,71.83 ; H,6.63 ; N,16.75. Found C,70.73 ; H,6.83 ; N,16.39.

2.3. 반응속도의 측정

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



이 반응의 속도식(4)는 다음과 같다.

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

여기서 D는 마젠타아조메틴 색소를 나타내며, 이 때 $[D] \ll [H_2O]$ 이므로 유사일차반응 조건이 되므로 식(4)는 식(5)와 같이 나타낼 수 있다.

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

이 때 $k_{obs} = k[H_2O]$ 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 t에 대한 $\ln(A_t - A_\infty)$ 를 그린 직선의 기울기에서부터 k_{obs} 값을 구하였다.

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

여기서 A_0 는 반응시작단계에서의 흡광도, A_∞ 는 평형상태에서의 흡광도, A_t 는 t 시간에서 각각 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/MS 스펙트럼은 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. 결과 및 고찰

3-메틸-1-페닐-2-피라졸린-5-온과 ppd를 반응시켜 마젠타 아조메틴 색소를 얻었다. 마젠타 색소는 다음과 같은 반응에 따라 합성되었으며 반응에 사용된 과황산암모늄은 ppd를 QDI로 산화시키고 QDI는 3-메틸-1-페닐-2-피라졸린-5-온과 반응하여 마젠타 아조메틴 화합물을 생성한다. 이때 얻어진 색소를 클로로포름에 녹여 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 얻은 결과는 Fig. 1과 같다. 이 스펙트럼에서 카르보닐기의 화학적 이동은 152 ppm 부근에서 일어났으며 154 ppm 부근에서 $>\text{C}=\text{N}$ -에 해당하는 화학적 이동이 나타났다. 이 결과에서 3-메틸-1-페닐-2-피라졸린-5-온의 메틸렌기인 $>\text{CH}_2$ 에 ppd가 결합되어 마젠타 색소가 생성되었음을 알 수 있었다²⁵⁾. 용매에 해당하는 띠는 78 ppm 부근에서 나타났다.

또한, 생성된 마젠타 색소의 적외선 흡수스펙트럼은 Fig. 2와 같다. 반응물인 ppd와 3-메틸-1-페닐-2-피라졸린-5-온에서 나타나지 않았던 띠가 1,660 cm^{-1} 부근에서 나타난 것으로 보아 $>\text{C}=\text{N}$ 결합이 새로 생성된 것임을 알 수 있었다²⁶⁾.

Fig. 3은 합성된 마젠타 색소 화합물의 GC/MS 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 결과에서 m/e^+ 가 334로서 마젠타 아조메틴 색소의 계산한 분자량(334.18)과 일치하였다.

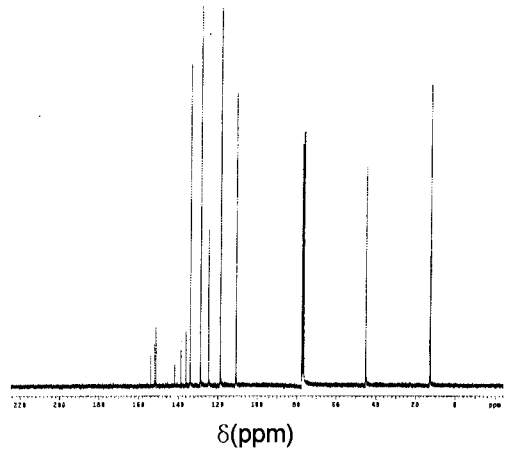


Fig. 1. ^{13}C NMR spectrum of magenta azomethine dye in CDCl_3 .

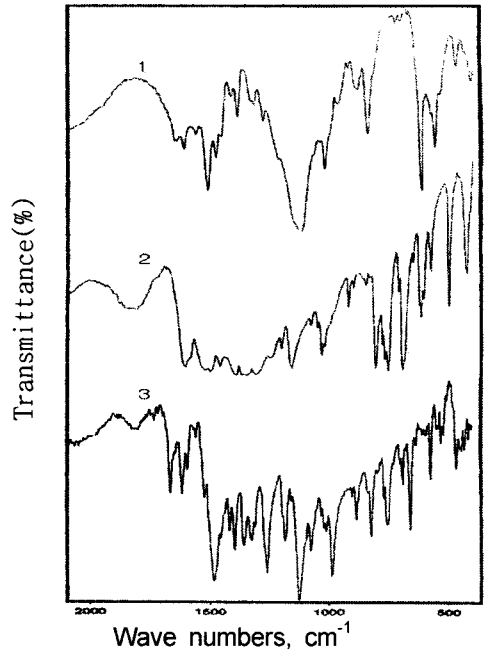
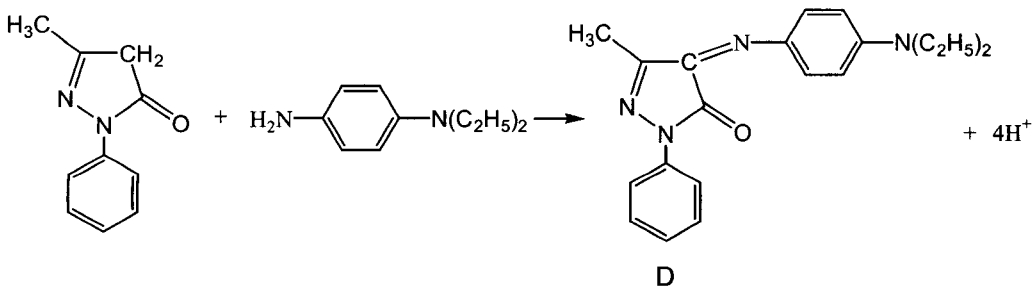


Fig. 2. IR Spectra: (1) N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine, (2) 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one, (3) magenta azomethine dye.



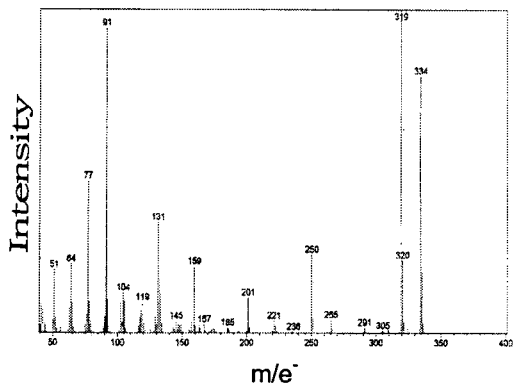


Fig. 3. GC/MS spectrum of magenta azomethine dye.

이상의 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.

[D] = 1.70×10^{-5} M, [NaOH] = 3.21×10^{-5} M일 때 OH⁻에 의한 마젠타 아조메틴 색소의 퇴색반응을 조사하였다. 이때 시간에 따른 퇴색반응의 전자 흡수 스펙트럼은 Fig. 4와 같다. 퇴색반응의 감도가 가장 좋은 540 nm에서 반응속도를 측정하였다. 퇴색이 일어나면서 428 nm부근에서 등 흡광도점이 나타나는데 이것은 마젠타 색소가 OH⁻에 의한 분해반응으로 다른 화학종으로 변화되고 있음을 나타내고 있다.

[M] = 1.70×10^{-5} M, [OH⁻] = 1.06×10^{-3} M, 그리고 T = 25 °C일 때 [H₂O] = 11~40 M 범위에서 속도상수의 [H₂O] 의존성을 알아본 결과 관찰된 퇴색반응의 속도상수는 Table 1과 같으며, 이 결과를 물

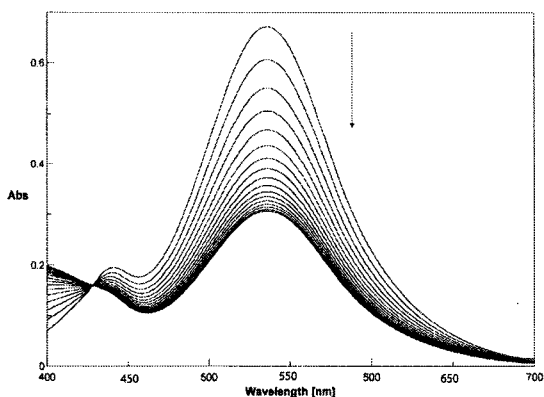


Fig. 4. Changes of the electronic absorption spectra of magenta azomethine dye in the presence of hydroxide ion in ethanol-water solution at 25 °C. time interval, 10min; [D] = 1.70×10^{-5} M; [NaOH] = 3.21×10^{-5} M.

농도에 대한 관찰된 속도상수 변화로 나타내면 Fig. 5와 같다. 여기에서 물 농도에 따라 관찰된 속도상수는 직선성을 보여 주었다. 이 결과를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$k_{\text{obs}} = k_4 + k_5[\text{H}_2\text{O}] \quad (7)$$

k_4 는 물의 농도에 의존하지 않는 속도상수이고 k_5 는 물의 농도에 의존하는 속도상수이다. k_4 와 k_5 는 Fig. 5의 절편과 기울기에서 얻은 결과 $k_4 = (4.11 \pm 0.43) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 이고 $k_5 = (1.50 \pm 0.16) \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이다. k_4 는 k_{obs} 에 비해 아주 작은 값이므로 무시할 수 있다.

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

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

Fig. 6의 절편과 기울기에서 OH⁻농도에 의존하지 않는 항 k_o 와 OH⁻농도에 의존하는 항 k_{OH} 를 구할

Table 1. Observed rate constants for the fading reaction of magenta azomethine dye in aqueous ethanol solvents

Ethanol/water, (V/V)%	Y	$k_{\text{obs}} \times 10^5, \text{ s}^{-1}$
80	0.00	1.93±0.41
70		2.68±0.23
60	1.12	3.05±0.29
50	1.66	3.95±0.65
40		4.72±0.66
30	2.72	6.34±0.14

[D] = 1.70×10^{-5} M ; [OH⁻] = 1.06×10^{-3} M ; T = 25 °C.

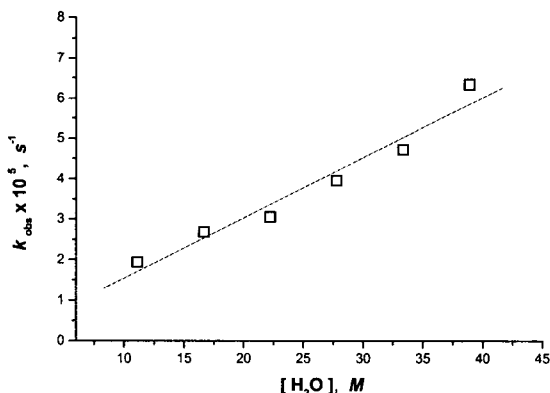


Fig. 5. Plot of k_{obs} against [H₂O] for the fading reaction of M in basic media. [D] = 1.70×10^{-5} M; [OH⁻] = 1.06×10^{-3} M; T = 25 °C.

Table 2. Observed rate constants for the fading reaction of magenta azomethine dye in ethanol-water at 25°C

[M]×10 ⁻⁵ , M	[OH ⁻]×10 ⁻³ , M	Ethanol V/V %	k _{obs} ×10 ⁵ , s ⁻¹
1.70	0.53	50	1.43±0.84
1.70	0.67	50	2.39±0.13
1.70	0.80	50	2.97±0.15
1.70	1.06	50	3.95±0.65
1.70	1.33	50	4.44±0.18
1.70	1.46	50	4.93±0.10
1.70	1.60	50	5.40±0.13
1.70	1.60	55	1.36±0.36 ^a
1.70	1.60	55	2.48±0.27 ^b
1.70	1.60	55	3.81±0.19 ^c
1.70	1.60	55	5.41±0.13 ^d

* a, b, c, and d are observed rate constants at 15°C, 20°C, 25°C and 30°C, respectively.

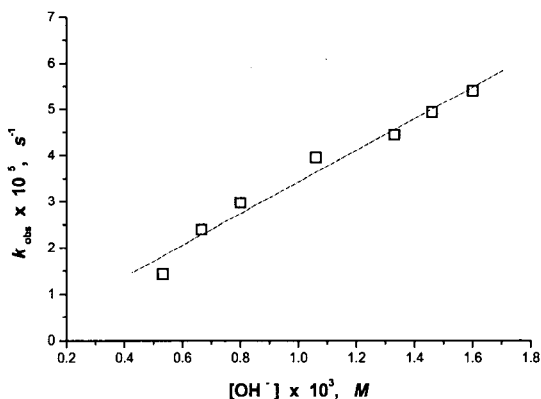


Fig. 6. Plot of k_{obs} against [OH⁻] for the fading reaction of D. [D] = 1.70×10⁻⁵ M; T = 25°C.

수 있는데 이때 k₀ = (2.56±0.29)×10⁻⁹ s⁻¹이고 k_{OH} = (3.43±0.26)×10⁻² M⁻¹s⁻¹이었다. k₀는 수산화 이온에 의존하지 않는 항으로서 거의 0에 가까운 실험오차로 무시할 수 있다. 그 결과 k_{OH}는 수산화 이온에 의존하는 항으로서 일차적으로 M의 >C=N-결합의 탄소에 OH⁻가 결합되고²²⁾ 그 다음 물의 공격으로 C-N 결합이 해리 되는 것으로 생각된다.

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

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

식(9)에서 k'는 80% 에탄올에서의 반응속도상수

이고 k''는 임의의 용매에서의 속도상수이다. 그리고 기울기 m은 용매의 조성에 따른 반응의 예민 정도를 나타내며 t-염화부틸에 대해서는 1이다²⁷⁾. m값이 1에 가까운 값을 나타내면 t-BuCl의 가수분해 반응과 같은 해리 성 메커니즘에 의하여 반응이 진행되고 m값이 작거나 거의 의존성을 보여주지 않을 때는 회합 성 메커니즘에 의해서 반응이 진행된 다^{29,30)}. 마젠타 색소의 퇴색반응에서 m값이 0.21±0.03으로 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] = 1.70×10⁻⁵ M, [OH⁻] = 1.60×10⁻³ M일 때 마젠타 색소의 퇴색반응에 대한 온도 의존성을 알아 본 결과 온도에 따른 관찰된 속도상수는 Table 2와 같다. 이 관찰된 속도상수의 대수 값을 1/T에 따라 도시한 결과는 Fig. 8과 같다. 이 기울기에서부

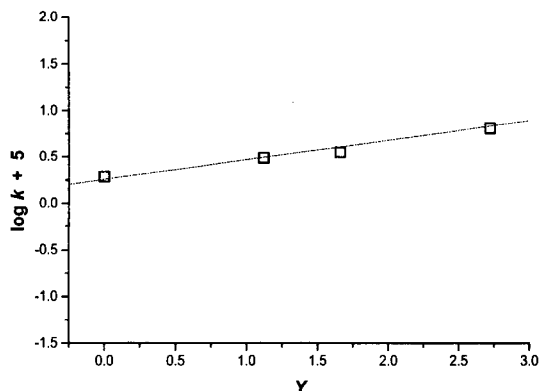


Fig. 7. Grunwald-Winstein plot for the fading reaction of M in basic media. [D] = 1.70×10⁻⁵ M; [OH⁻] = 1.06×10⁻³ M; T = 25°C.

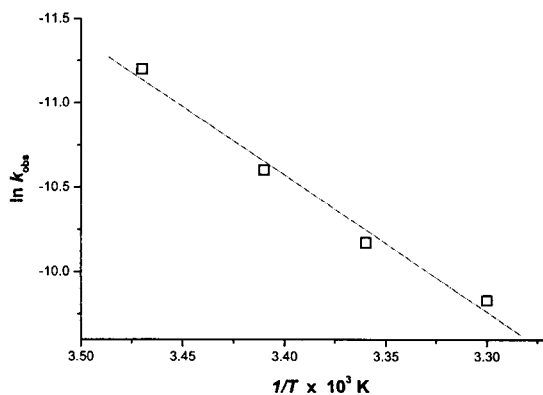
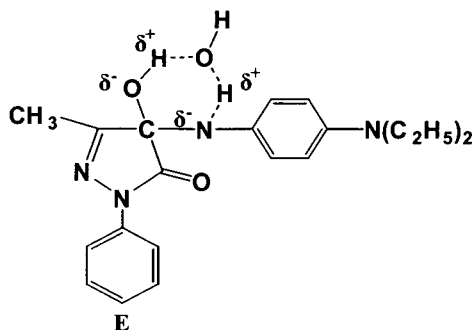
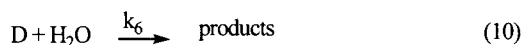


Fig. 8. Plot of ln k_{obs} against 1/T for the fading of D in basic media. [D] = 1.70×10⁻⁵ M; [OH⁻] = 1.60×10⁻³ M.

터 구한 활성화 에너지에서 활성화엔탈피, ΔH^\ddagger 는 $6.74 \pm 0.06 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 이고 활성화엔트로피, ΔS^\ddagger 는 $-103.84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 이었다. 여기서 큰 음의 ΔS^\ddagger 값을 가진 것은 이 반응이 활성화상태에서 전하를 띤 구조의 중간체(E)를 형성하여 주위의 용매분자를 강하게 끌어당겨 분자들 상호간에 큰 회합을 하기 때문으로 생각된다³¹⁾. 이 결과는 Grunwald-Winstein 도사에서 얻어진 Y에 대한 속도상수의 의존성이 낮은 결과와도 잘 일치한다.



이상의 결과에서 반응은 두 가지 과정을 거쳐 진행되는 것을 알 수 있었다. 그 한 과정은 물에 의한 D의 분해²²⁾가 일어나 생성물로 진행되는 반응이며, 다른 한 과정은 M의 $>C=N$ -결합의 탄소에 OH가 더해져²²⁾ MOH⁻ (F)로 된 다음⁹⁾, 물 분자에 의한 분자 내 수소결합을 이루는 중간체 생성물을 이룬 후 생성물로 빠르게 진행되는 반응을 들 수 있다²⁰⁾. 이에 실험결과와 일치하는 가능한 메커니즘을 제시하면 다음과 같다.



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

위 메커니즘에서 속도 식을 유도하면 식(14)와 같다.

$$-d[D]/dt = \{k_6 + k_7 K_1 K_2 [OH^-][H_2O]\} [D] \quad (14)$$

여기서 $k_6 = k_0$ 이고 $k_7 K_1 K_2 = k_{OH}$ 라고 가정하면 이 결과는 실험 속도식과 일치한다.

결론적으로 마젠타 아조메틴 색소의 퇴색반응은 수산화이온이 촉매로 작용하는 반응으로 활성화 상태에서 중간체인 E를 거쳐 가수분해되며, 물이 결

합하는 반응단계가 속도 결정단계로 추정된다.

감사의 글

본 연구는 대구대학교 학술연구 지원비로 이루어졌으며 이에 감사한다.

참고 문헌

- 1) McQueen, D. M. and D. W. Woodward, 1951, Synthetic Color-forming Photographic Colloids, J. Am. Chem. Soc., 73, 4930-4934.
- 2) Bent, R. L., J. C. Dessloch, F. C. Duennbier, D. W. Fassett, D. B. Glass, T. H. James, D. B. Julian, W. R. Ruby, J. M. Snell, J. H. Sterner, J. R. Thirtle, P. W. Vittum and A. Weissberger, 1951, Chemical Constitution, Electrochemical, Photographic and Allergenic Properties of p-Amino-N-dialkylanilines, J. Am. Chem. Soc., 73, 3100-3125.
- 3) Brown, G. H., J. Figueras, R. J. Gledhill, C. J. Kibler, F. C. McCrossen, S. M. Parmerter, P. W. Vittum and A. Weissberger, 1957, Azomethine Dyes. II. Color and Constitution of Acylacetamide Azomethine Dyes, J. Am. Chem. Soc., 79, 2919-2927.
- 4) Hänsel, W., 1976, Zur Darstellung und Struktur von Pyrazolon-Azomethinfarbstoffen, Archiv der Pharmazie, 309, 893-900.
- 5) Kucybala, Z. and J. Gaca, 1988, Untersuchungen zur Reaktion von Pyrazolon-Azomethin-Farbstoffen mit 2-Pyrazoline-5-on-Derivaten, Journal f. prakt. Chemie., 330, 435-439.
- 6) Vittum, P. W., G. W. Sawdey, R. A. Herdle and M. K. Scholl, 1950, The Formation of Azomethine Dyes from 4-Arylazo-5-pyrazolones, J. Am. Chem. Soc., 72, 1533-1536.
- 7) Brown, G. H., B. Graham, P. W. Vittum and A. Weissberger, 1951, Azomethine Dyes. I. Color and Constitution of Pyrazolone Azomethine Dyes, J. Am. Chem. Soc., 73, 919-926.
- 8) Vittum, P. W. and G. H. Brown, 1946, Indoaniline Dyes. I. Some Phenol Blue Derivatives with Substituents in the Phenol Ring, J. Am. Chem. Soc., 68, 2235-2239.
- 9) Vittum, P. W. and G. H. Brown, 1947, Indoaniline Dyes. II. The Effect of Multiple Substitution on the Absorption of Phenol Blue, J. Am. Chem. Soc., 69, 152-155.
- 10) Zollinger, H., 1991, Color Chemistry 2nd ed.,

- VCH, 363-367pp.
- 11) Nakatani, K., K. Chikama, H. B. Kim and N. Kitamura, 1995, Droplet-size dependence of the electron transfer rate across the single-microdroplet/water interface, *Chem. Phys. Lett.*, 237, 133-136.
 - 12) Nakatani, K., T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara, 1994, Micrometer size dependence of mass transfer rate across a single droplet-water interface by a laser trapping-electrochemistry technique, *J. Electroanal. Chem.*, 375, 383-386.
 - 13) Nakatani, K., T. Uchida, H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara, 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.
 - 14) Nakatani, K., T. Suzuki, S. Shitara and N. Kitamura, 1998, Concentration Effect in Azomethine Dye Formation in Individual Micro-Oil Droplets Dispersed in an Aqueous Dodecyl Sulfate/Gelatin Solution, *Langmuir*, 14, 2286-2290.
 - 15) Nakatani, K., T. Suto, M. Wakabayashi, H. B. Kim and N. Kitamura, 1995, Direct Analyses of an Electrochemically Induced Dye Formation Reaction across a Single-Microdroplet/Water Interface, *J. Phys. Chem.*, 99, 4745-4749.
 - 16) Nakatani, K., T. Uchida, S. Funakura, A. Sekiguchi, H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara, 1993, Control of a Dye Formation Reaction in a Single Micrometer-Sized Oil-Droplet by Laser Trapping and Microelectrochemical Methods, *Chem. Lett.*, 717-720.
 - 17) 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*, 11, 938-942.
 - 18) Kobayash, H., M. Okuzawa, H. Kurono, Y. Okawa and T. Ohono, 1994, Spectroelectrochemical Studies on the Formation Reaction Kinetics with an Arylthio Leaving Pyrazolone Magenta Coupler, *J. Imag. Sci.*, 38, 28-31.
 - 19) Kobayashi, H., K. Yoshida, H. Takano, T. Ohono and S. Misuzawa, 1988, Electrochemical Experiments on the Kinetics of the Coupling Reaction of Quinonediimines, *J. Imag. Sci.*, 32, 90-94.
 - 20) Sano, K., 1969, The Alkaline Hydrolysis of Yellow Azomethine Dyes, *J. Org. Chem.*, 34, 2076-2080.
 - 21) Sano, K., 1968, Alkaline Hydrolysis of Yellow Azomethine Dyes, *Tetrahedron Letters*, 28, 3203-3206.
 - 22) Reeves, R. L. and L. K. J. Tong, 1965, The Mechanism of Bleaching of Naphthoquinone Imine Dyes in Alkaline Solution, *J. Org. Chem.*, 38, 237-242.
 - 23) Reeves, R. L. and L. K. Tong, 1962, Kinetics of Reaction of Nucleophilic Reagents with Naphthoquinone Imine Dyes in Alkaline Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2050-2057.
 - 24) Espenson, J. H., 1981, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, McGraw-Hill, 22-30pp.
 - 25) Levy, G. C. and R. L. Lichter, 1980, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 136-170pp.
 - 26) Lambert, J. B., H. F. Shurvell, D. Lightner and R. G. Cooks, 1987 *Introduction to Organic Spectroscopy*, part II, Macmillan Publishing Company, 159-239pp.
 - 27) Grunwald, E. and S. Winstein, 1948, The Correlation of Solvolysis Rates, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 846-854.
 - 28) Bentley, T. W., F. L. Schadt and P. V. R. Schleyer, 1972, Correlation of Solvolysis Rates with Three- and Four-Parameter Relationships. A Scale of Solvent Nucleophilicities, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 992-995.
 - 29) Burgess, J., 1973, Kinetics of Aquation of Chloro- and Thiocyanato-chromium(III) Complexes in Mixed Aqueous Solvents, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 825-827pp.
 - 30) Thomas, G. and L. A. P. Kane-Maguire, 1974, Kinetics of Aquation of trans-Dichlorobis(1,3-diaminopropane)cobalt(III) Chloride in Mixed Aqueous solvents, *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1688-1690pp.
 - 31) Reichardt, C., 1979, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, 140-155pp.