

1,4-Diketo-3,6-Diphenyl-Pyrrolo-(3,4c)-Pyrrole(DPP)계 유기안료의 합성 및 흡수스펙트라

김성훈 · 김재준 · 배진석 · 윤남식 · 송한철
경북대학교 공과대학 염색공학과, 대구 702-701
(1996년 2월 1일 받음, 1996년 5월 18일 최종수정본 받음)

Synthesis and Absorption Spectra of 1,4-Diketo-3, 6-Diphenyl-Pyrrolo-(3,4c)-Pyrrole

*Sung Hoon Kim · Jae Joon Kim · Jin Seok Bae ·
Nam Sik Yoon · Han Chul Song*
Department of Dyeing and Finishing,
Kyungpook National University, Taegu 702-701
(Received 1 February 1996, in final form 18 May 1996)

Abstract

1,4-Diketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4c]-pyrrole(abbreviated DPP) is a new heterocyclic pigment of red color whose chlorinated derivative is now on the market. DPP was synthesized from benzonitrile and diethylsuccinate. Pariser-Parr-Pople(PPP) molecular orbital calculations have been carried out on the DPP in order to study spectroscopically the DPP chromophore on deprotonation.

1. 서 론

DPP 화합물은 1974년도에 D.G.Farnum¹⁾에 의해 처음 합성되었다. 그 당시 Farnum이 시도했던 것은 2-azetinone을 합성하기 위하여 benzonitrile과 bromoacetate를 Reformatsky조건하에서 반응하는 것이었는데 Fig.1에서와 같이 원하던 2-azetinone(1)은 합성되지 않고 5-20%의 DPP-1(2)와 함께 여러가지 부산물을 얻게 되었다.

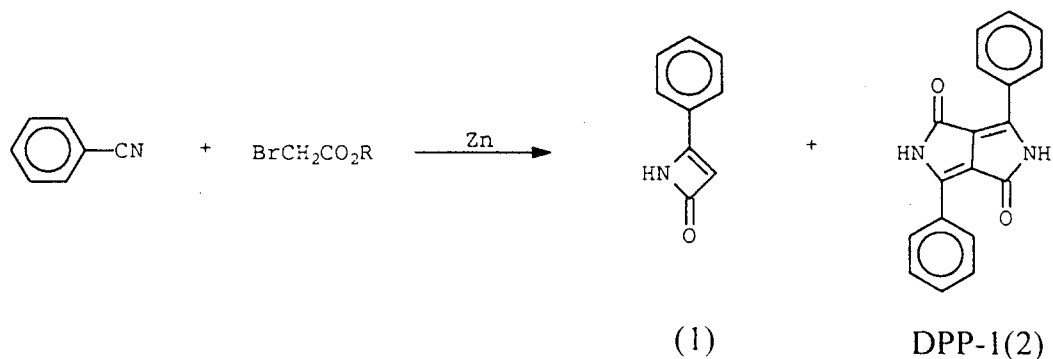


Fig. 1

약 6년 뒤인 1980년도부터 Ciba-Geigy의 A. Iqbal등에 의해 Scheme 1의 반응들이 재조명이 되어 이후 이와 관련한 많은 보고서와 특허들이 출원되었다.^{2,3)} 이들 대부분의 보고서는 DPP유도체에 대한 안료로서의 특성, 즉 PVC용색소, 잉크용 색소, 코팅용 안료등에 관한것이며 합성 역시 안료용으로 쓰일 수 있는 유도체에 대한 것이 대부분이다.

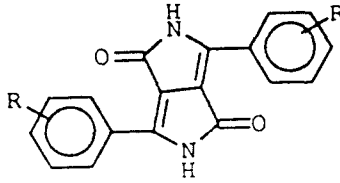
합성에 관한 보고서와 특허의 내용은 중간체인 phenyl pyrrolinone의 합성, 출발 물질인 aryl nitrile의 합성, diaryl-DPP의 합성, 그리고 DPP의 halogenation과 sulfonation, N-alkylation등이 있으며 대부분의 제법은 특허로써 보호되어 있다. 중간체인 aryl pyrrolinone 합성의 경우 반응온도와 반응조건이 상용화하기에는 부적절하며, diaryl-DPP의 경우에도 상용화하기에는 부적합한 조건을 쓰고 있다. 유기중간체의 새로운 합성법 연구 및 신발색단을 응용한 신규구조의 염·안료 연구는 국내 염·안료 산업의 선진화를 유도할 수 있을 것으로 생각된다.

DPP계의 화합물은 유기 안료로서는 드물게 일광에 대한 내구성이 아주 좋은 것으로 알려져 있다.⁴⁾(Table 1)

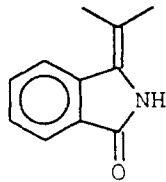
DPP는 금세기 최후의 신골격 기능성 안료로서 주목받고 있으며 황색-청색까지 전 가시부 영역에 흡수대를 갖고있다. 특히 내광성이 우수하며 색상이 선명한것이 최대의 특징이다.

Quinacridone계 안료가 개발된후 뛰어난 내구성 때문에 각광을 받아왔으나 DPP의 개발은 quinacridone계를 능가하는 장점을 골고루 갖추고 있다. 모체인 1,4-diketo-pyrrolo-(3,4-c)-pyrrol은 DPP라고 불리우는데 phenyl기가 치환된 diphenyl-DPP(DPP-1)의 경우 물에는 전혀 용해되지 않으며 유기용매에도 미량 녹아, 안료로서 개발이 되고있다. DPP의 구조는 기존에 알려진 안료인 isoindoline(3), indigo(4), epiindolindione(5), quinacridone(6) 등의 발색단과 유사한 구조를 가지고 있다.(Fig.2)

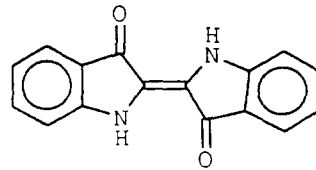
Table 1. Fastness properties of a few DPP pigments



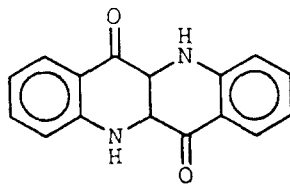
R	Light fastness of pigmented PVC (Gray Scale)	Weather fastness of pigmented Alkyd-Melamine enamel (deta E)	Migration Fastness of Pigmented PVC (Gray Scale)
H	5	1.6	5
m-CF ₃	5	2.2	5
m-Cl	5	1.6	5
p-Br	5	0.5	5



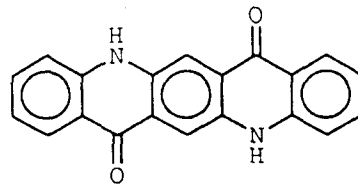
(3)



(4)



(5)



(6)

Fig. 2

본 연구에서는 기본적으로 diphenyl-DPP(DPP-1)와 같이 치환체가 동일한 대칭형 DPP 유도체의 합성법을 확립하고 계산(PPP-MO)을 이용하여 여러가지 치환체가 색상에 미치는 영향을 알아본 뒤 대칭형 또는 비대칭형 DPP유도체를 합성하여 이론과 실측치의 일치 여부에 관해 검토했다.

2. 실험

2.1 기기 및 시약

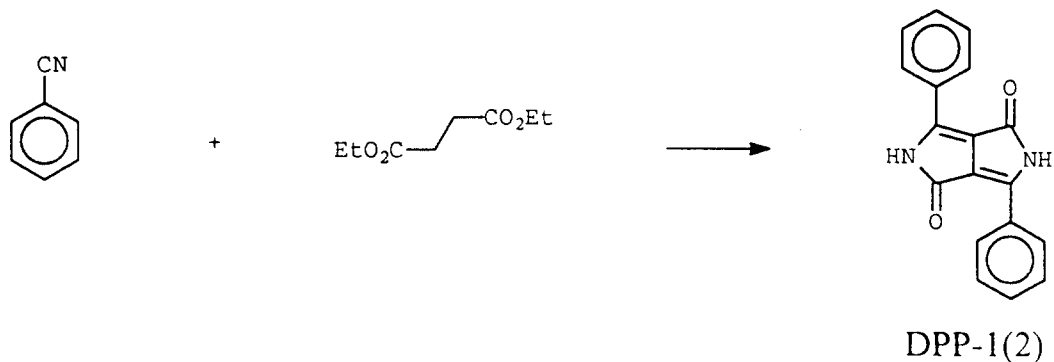
반응에 사용된 시약은 Aldrich사의 특급 및 일급시약을 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 녹는점 측정은 Electrothermal IA 9100으로 U.V.-vis 흡수 스펙트럼은 Shimadzu UV-2100 Spectrophotometer로, 원소분석은 Carlo Erba Model 1106 Analyzer를, 적외선 스펙트럼은 Nicolet Magna-IR 500 Spectrophotometer를, DSC측정은 Du Pont 2000으로 하였다.

2.2 PPP(Pariser-Parr-Pople)분자궤도 계산

본 실험에서는 최근 개발된 IBM호환용 컴퓨터에서 계산이 가능한 "PISYSTEM Version 3.1"을 사용하여 DPP색소에 대해 HOMO, LUMO에너지준위 및 전자밀도의 변화 등을 계산하여 실측치와의 상관성을 검토했다.

2.3 DPP-1(2)의 합성

2.3.1 DPP-1(2)의 한단계 합성법



tert-amyl alcohol 360ml에 Na 20.78g과 dioctyl sulfosuccinate 0.4g을 첨가하여 질소기류하에서 1시간동안 100℃로 유지시킨다. 온도를 80℃로 낮춘후 benzonitrile 61.87g(0.6mol)을 첨가한후 110℃로 승온시킨다. Na가 완전히 용해된후 diethyl succinate 52.26g(0.3mol)

을 1시간에 걸쳐 적하시킨다. 이때 반응액은 붉은색으로 변한다. 2시간동안 반응시킨후 methanol에 quenching하여 여과한다. 다시 methanol, hot-water, methanol순으로 세척한 후 여과하여 건조시킨다.

Yield : 26%(22g)

Analysis : calc. C : 74.9 H : 4.19 N : 9.72 O : 11.09
 obs. C : 74.12 H : 4.32 N : 9.56 O : 11.74

Mass : 289(M'+1), 288(M'), 260(M'-28), 232(M'-56)

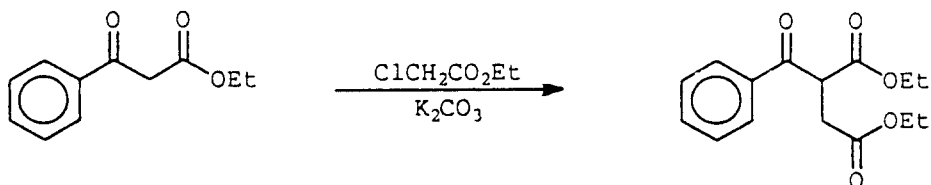
M.p : 449°C

U.V.(λ_{max};nm) : 505, 472, 445(s) in DMSO

 545, 495, 455(s) in solid state

2.3.2 DPP-1(2)의 다단계 합성법

2.3.2.1 Diethyl benzoyl succinate(7)의 합성

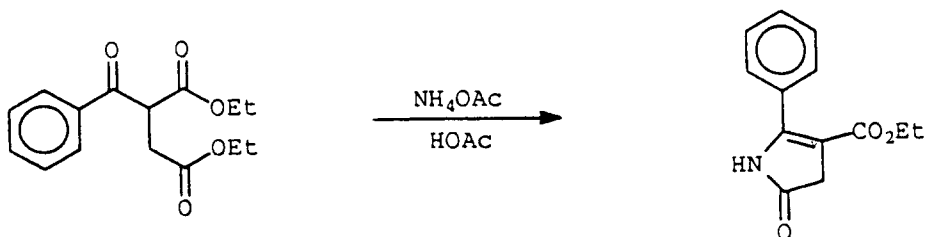


Ethyl benzoyl acetate 4.8g(0.025mol), ethyl chloro acetate 3.06g(0.025mol), K₂CO₃ 3.46g(0.025mol)을 acetone 25ml에 용해시킨뒤 22시간 환류시킨다. 여과후 hexane으로 세척한후 여액을 증발시켜 diethyl benzoyl succinate 6.07g을 얻었다.(yield : 84%) 용매를 acetone, acetone-dimethoxyethane, dimethoxyethane을 사용하여 반응시킨 경우의 수율을 아래에 나타내었다.

- acetone : 84%
- acetone-dimethoxyethane : 85%
- dimethoxy ethane : 72%

용매로서 acetone과 acetone-dimethoxy ethane를 사용한경우 84-85%의 수율로 얻을수 있으나 acetone을 사용한 경우가 반응이 깨끗이 진행되므로 acetone을 용매로 사용하였다.

2.3.2.2 Phenyl pyrrolinone(8)의 합성



앞서 합성한 diethyl benzoyl acetate 5.52g(0.02mol)와 ammonium acetate 15.4g(0.2mol)을 18ml의 acetic acid에 첨가한후 2.5시간동안 환류시킨다. 반응물을 찬물에 quenching시키면 3.52g의 녹색의 침전물이 생성된다.

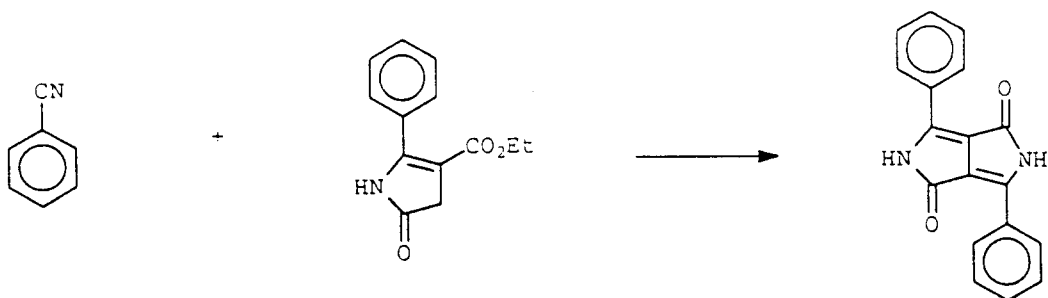
물-에탄올(1 : 1)로 재결정하여 사용하였다.

Yield : 60%

Mass ; 232(M'+1), 231(M'), 202(M'-29), 158(M'-73)

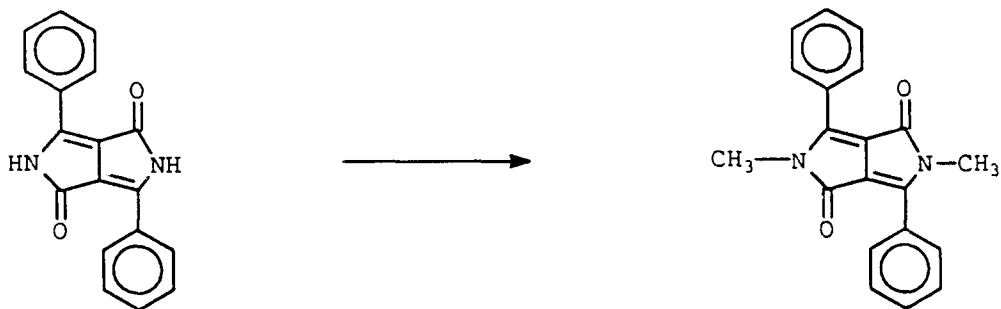
M.p(°C) : 174

2.3.2.3 DPP-1(2)의 합성



tert-amyl alcohol 27ml에 Na 1.55g과 dioctyl sulfosuccinate 0.02g을 첨가하여 질소기류 하에서 1시간동안 100°C로 유지시킨다. 온도를 80°C로 낮춘후 benzonitrile 4.5g(0.044mol)을 첨가한후 110°C로 승온시킨다. Pyrroline 5.1g(0.022mol)을 30분에 걸쳐 첨가한후 1시간 100°C에서 반응시킨다. Methanol에 quenching한후 여과한다. Methanol, hot-water, methanol의 순으로 세척한후 건조시킨다.(Yield : 45%)

2.4 DPP-2(9)의 합성



DPP-2

DPP-1(2) 4.83g(0.017mol), methyl p-toluene sulfonate 13.3g(0.07mol), K_2CO_3 5g을 57g의 nitrobenzene중에 첨가하여 200-205℃에서 1시간 반응시킨다. 여과후 toluene, methanol, hot-water로 세척하여 건조시킨다.

Yield : 33%

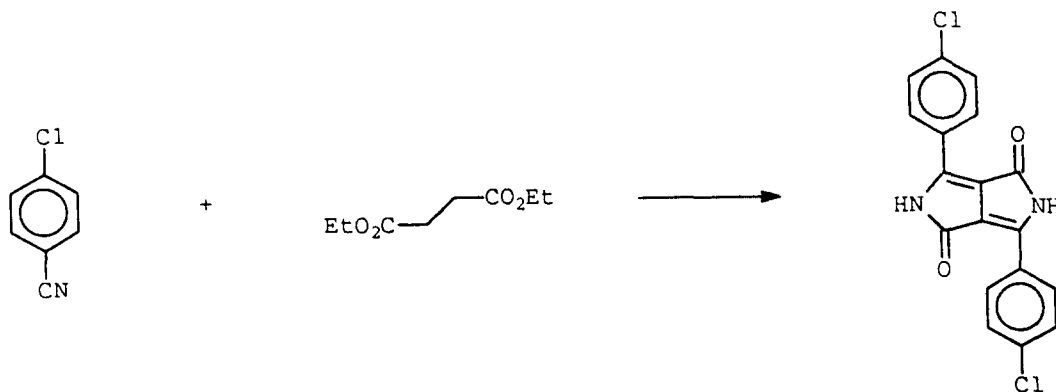
Mass ; 316(M⁺)

Analysis : Calc. C : 75.93 H : 5.1 N : 8.85

Obs. C : 76.91 H : 5.2 N : 9.23

U.V.(λ_{max} nm) : 475 in DMSO

2.5 DPP-3(10)의 합성



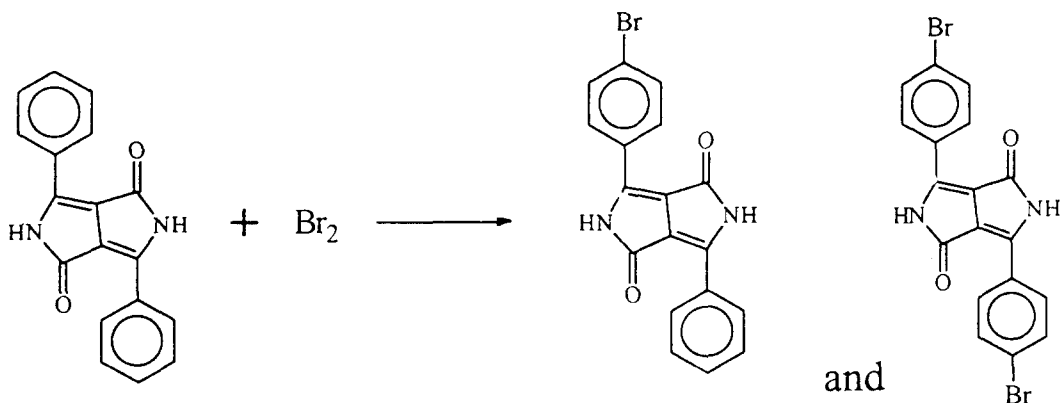
DPP-3

Yield : 46%

Analysis : Calc. C : 60.53 H : 2.82 N : 7.84 O : 8.96
 Obs. C : 60.12 H : 3.02 N : 7.56 O : 10.16

U.V. (λ_{\max} ; nm) : 517, 480, 450 in DMSO

2.6 DPP -4(11)의 합성



- A) CCl₄ 10ml에 DPP-1 1g, Br₂ 3.8g을 첨가한후 18시간 상온에서 반응시킨다. 여과한후 CCl₄, MeOH순으로 세척한후 생성물을 MeOH 200ml에 첨가하여 3시간 환류시킨다. 여과후 다시 MeOH로 세척후 건조시킨다.
 B) 반응조건은 A)와 같이하여 Br₂를 분극시키기위해 I₂를 소량 첨가하였다.
 C) DPP-1을 1g사용하였으며 CCl₄, Br₂의 양은 A)조건외 2배를 사용하였다.

상기 A)B)C)반응결과 dibromo유도체는 얻어지지 않고 monobromo유도체만 얻어졌다.

yield : 0.82g

Mass ; 369 (M⁺) monobrominated체

449 (M⁺) dibrominated체

Mass측정결과 369가 449보다 intense 하므로 449(dibromo체)에서 -Br된 것으로 보기는 어렵다. 또한, 원소분석 결과에서도 monobromo체로 생각하여 계산한 결과 실측치와 잘 일치하므로 생성물의 대부분은 monobromo체로 구성되어 있다고 생각된다.

Analysis ; monobromo체로 계산

Calcd. C : 59.04 H : 3.02 N : 7.64
 Obs. C : 60.41 H : 3.19 N : 7.99

3. 결과 및 고찰

일반적으로 DPP는 benzonitrile유도체와 diethylsuccinate와의 반응으로부터 얻을수있다. tert-amyl alcohol과 Na를 사용하여 얻어진 tert-amylate가 공격시약이되어 반응이 진행된다. 반응기구를 scheme 1에 나타냈으며 benzonitrile 2분자와 diethylsuccinate 1분자와의 축합반응에 의해 DPP가 생성된다.(Fig.3)

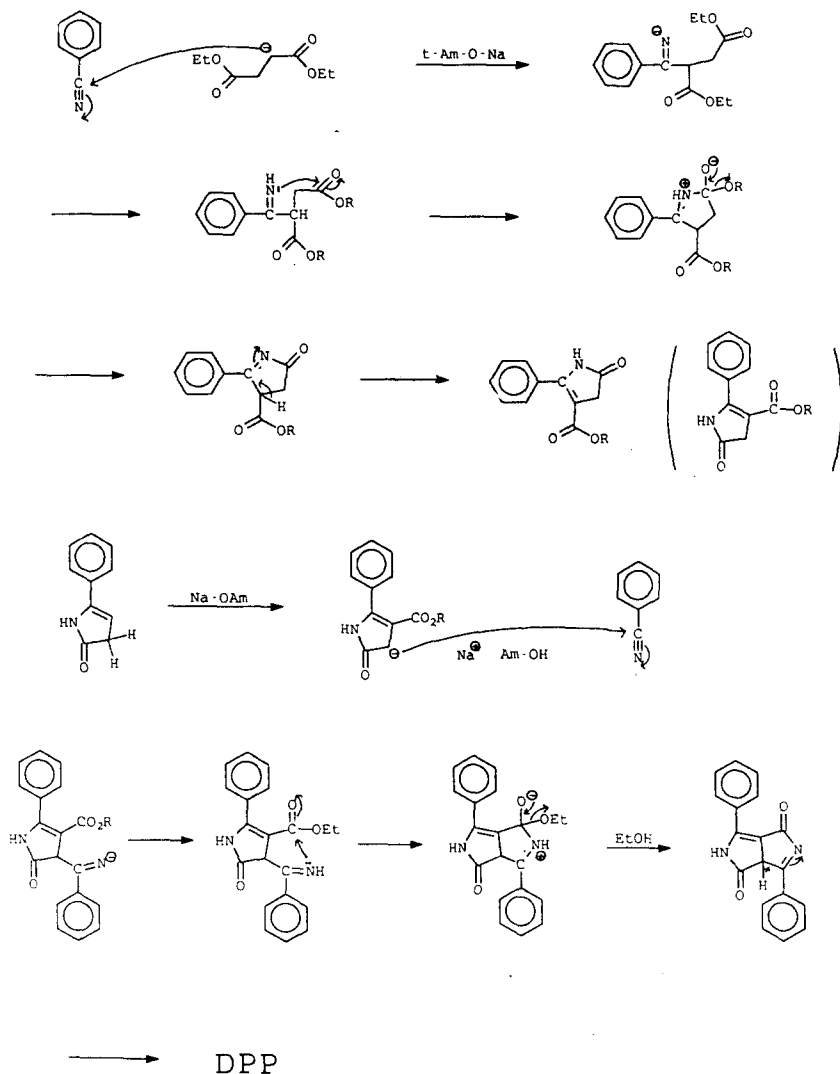


Fig. 3

DPP의 열적성질을 알아보기위하여 DSC를 측정한 결과를 Fig.4에 나타냈다. 즉 450°C 부근에서 완전히 용융되는 것으로부터 이계통의 안료는 상당한 내열성을 가지고 있음을 알수있었다.

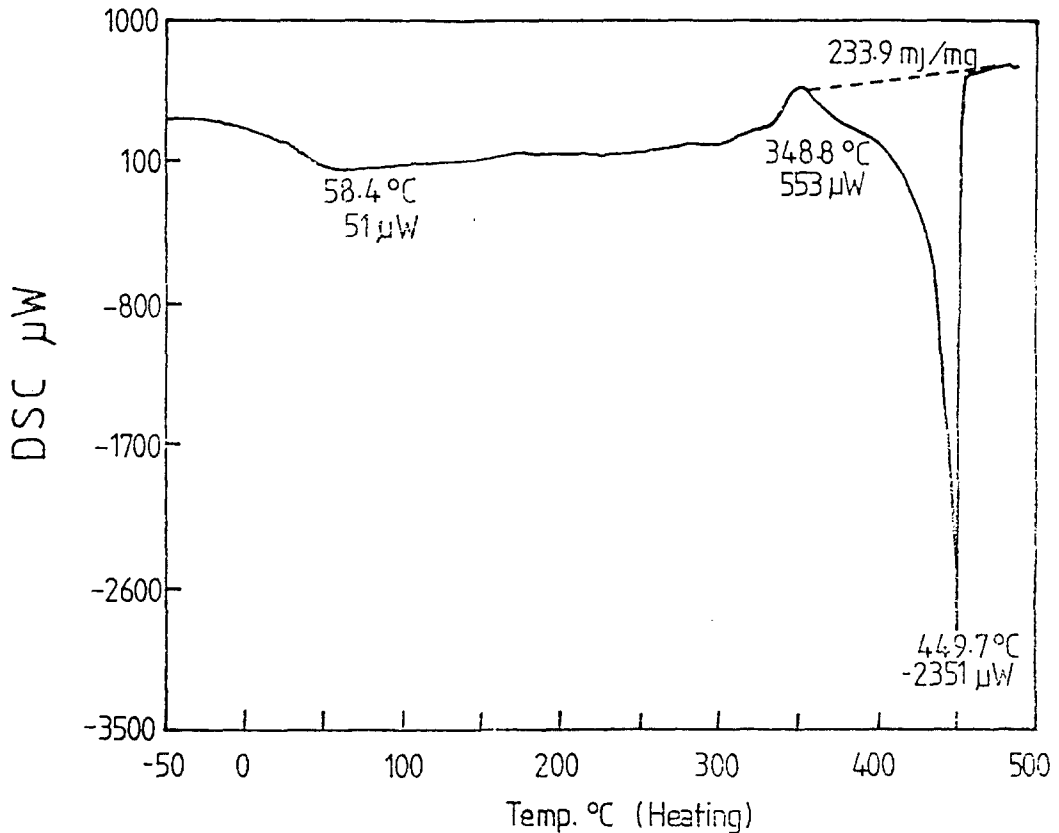


Fig. 4 DSC Thermogram of DPP-1

Benzonitrile과 diethylsuccinate와의 반응으로부터는 대칭형의 DPP만이 합성될 수 있다. 비대칭형의 DPP의 합성을 위해서는 다단계의 합성경로가 필요하다. Ethylbenzoyl-acetate와 ethylchloroacetate와의 반응에의해 diethylbenzoyl-succinate(7)를 얻을 수 있으며 ammoniumacetate와의 반응으로 pyrroline중간체(8)를 얻을수 있다. 이들 pyrroline중간체(8)는 모두 분석결과와 일치했다. 무치환 또는 치환pyrroline 중간체와 benzonitrile 유도체와의 반응으로부터는 다양한 비대칭DPP의 합성이 가능하다. Pyrroline 중간체와 benzonitrile과의 반응으로 부터 DPP는 쉽게 합성되며 한단계반응으로 얻어진 DPP와 동등한 화합물임이 확인되었다. 니트로벤젠중에서 DPP와 p-toluenesulfonate를 반응시키면

로서 DPP의 -NH가 -N(CH₃)-로 즉 N-methyl화된 DPP-2를 얻을 수 있다. DPP의 phenyl환에 bromo기를 도입할 목적으로 여러조건하에서 bromination시킨 결과 mono bromo치환체와 dibromo치환체의 혼합물만이 얻어졌으며 색상은 DPP와 비교해 큰차는 나타나지 않았다. DPP는 DMSO, DMF, pyridine등에는 용해되며 용액중에서는 강한 형광을 나타내며 노란색을 나타내지만 고체상태의 색상은 붉은색을 나타낸다. DMSO내에서는 505, 472nm에 λ_{max} 를 나타내지만 유리위에 진공증착시킨 박막상태의 흡수스펙트라는 용액중에서보다 약 40nm장파장 이동되어 545, 500에 λ_{max} 를 나타낸다. (Fig.5)

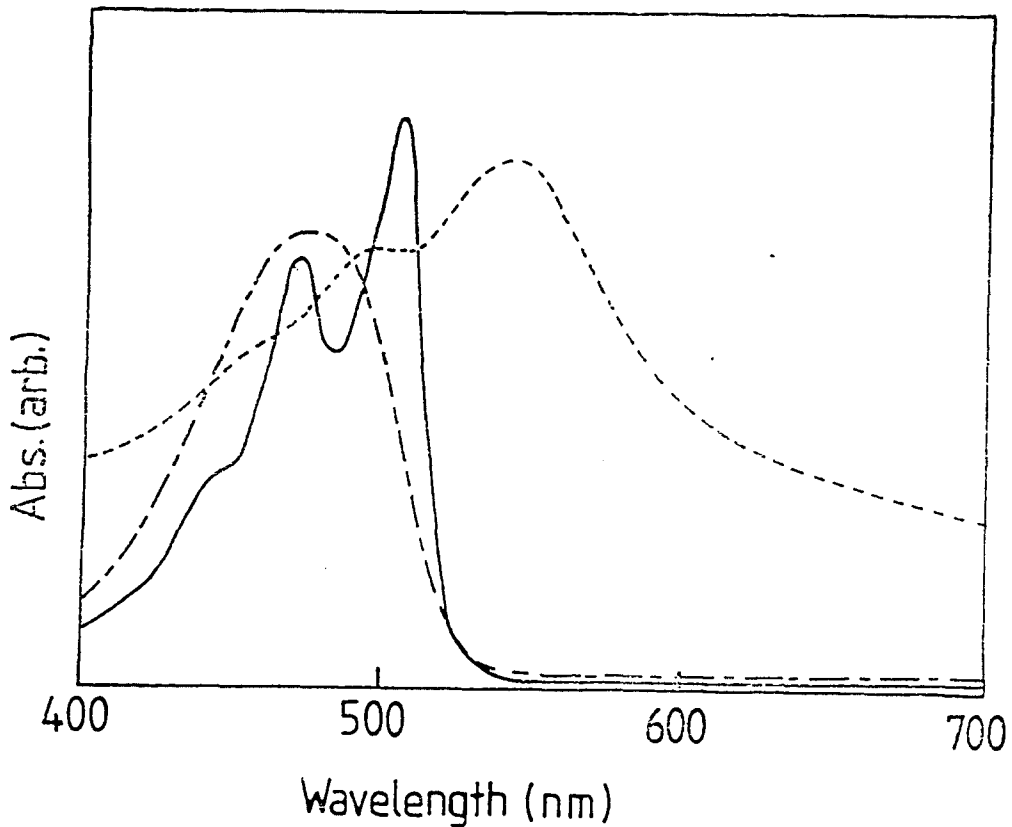


Fig. 5 Absorption Spectra of DPP derivatives

- DPP-1 in DMSO
- · - DPP-2 in DMSO
- - - DPP in solid state

N-methyl DPP(DPP-2)의 경우는 DPP-1과는 다른 형태의 흡수형태를 나타낸다. 즉 DPP-1의 경우 445nm의 shoulder와 472, 505nm에 강한 흡수대를 나타낸 반면 N-methyl

DPP(DPP-2)의 경우에는 475nm에 단 한개의 흡수대를 나타낸다. 유리에 진공증착시킨 후 박막상에서의 spectra는 용액중보다 약 40nm 장파장 이동된것을 알수있었다.

또한 DMSO에 DPP-1을 용해시킨후 tetrabutylammonium hydroxide를 첨가하면 505nm의 피이크의 강도가 감소하며 580nm에 새로운 피이크가 나타났다. 518nm에 등흡수점을 나타내며 이 반응은 가역성을 나타낸다.(Fig.6)

이 현상은 DPP-1의 -NH-가 염기의 첨가에 의해 -N⁻로 해리된 형태로 생각된다.

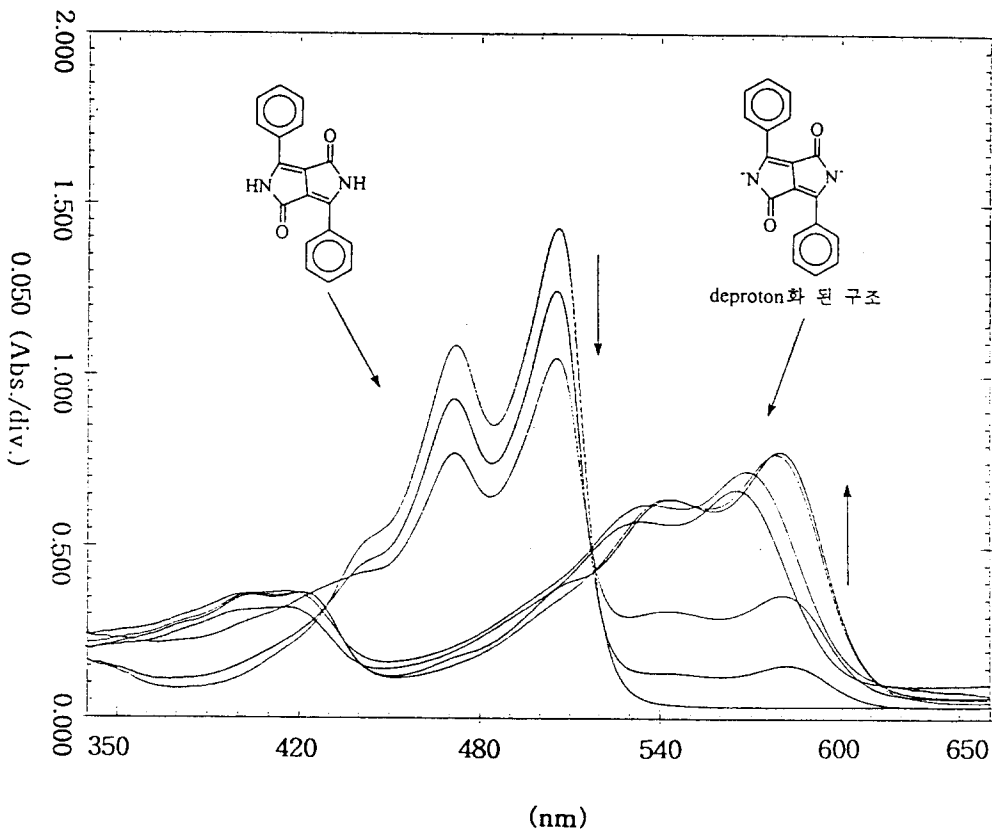
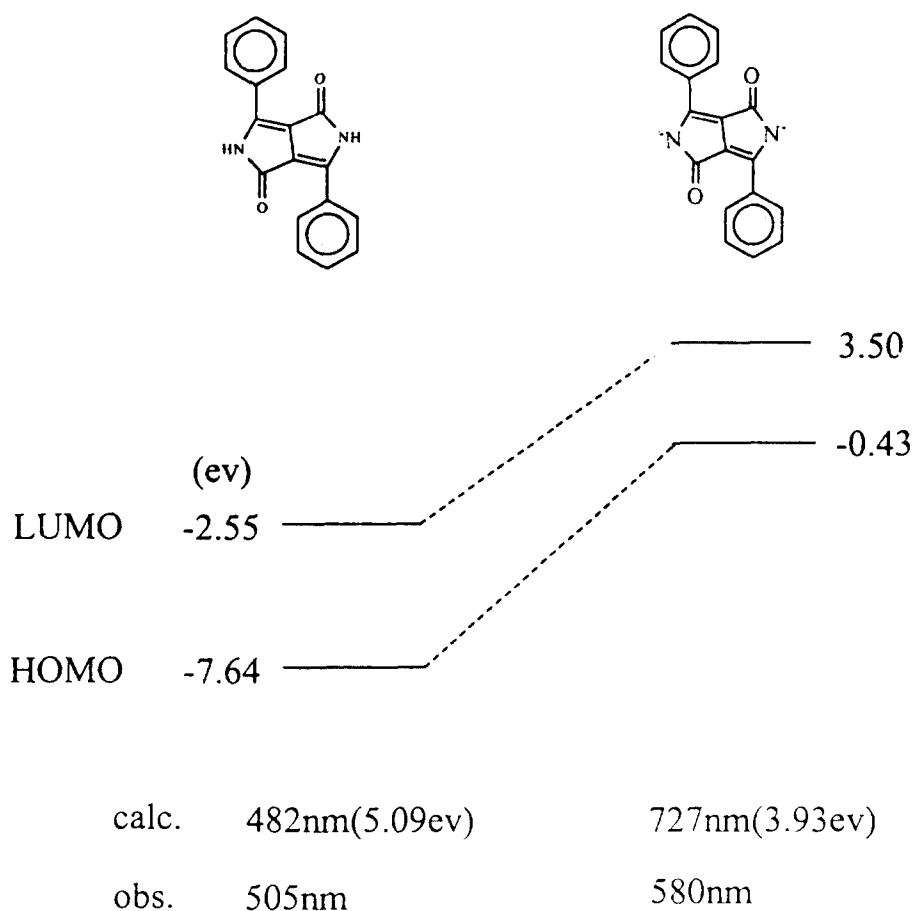


Fig. 6 Solution Spectra of DPP-1 in DMSO on deprotonation as a function of added amount of tetrabutyl ammonium hydroxide

PPP-MO 계산결과 DPP-1의 1차 여기파장 (λ_{max})은 482nm에서, deproton화된 DPP-1의 λ_{max} 는 727nm에 계산되었다. 계산에 의해서도 deproton화된 DPP-1의 가 λ_{max} 가 상당히 심색이동해 있으므로 실험결과와 일치하고 있으며 이들 흡수대의 이동을 HOMO-LUMO간의 에너지 준위로 설명할수 있다.



DPP-1은 염기의 첨가시 $-NH- \rightarrow -N-$ 로 해리함으로서 장파장측에 흡수대를 나타낸다고 생각되었으며 $-N(CH_3)-$ 와같이 methyl화 시키면 탈리될 proton이 없으므로 염기에 의한 영향을 받지 않을것으로 생각되었다. 실제로 DPP-2(dimethyl체)는 염기의 첨가에 의해서도 흡수대가 이동하지 않으므로 앞서 가정한 deproton화에 의해 장파장측에 흡수대를 나타낸다고 생각된다. 1차천이에 수반되는 π 전자밀도의 변화를 알아보기위해 PPP-MO로 계산한 결과를 아래에 나타냈다. 즉 일반적인 carbonyl기는 전자를 당기는 치환기로 알고있으나 DPP의 경우 두 개의 carbonyl기의 산소가 모두 강한 전자공여성을 나타내는 것이 특징이며 전체적으로는 hetero환으로부터 phenyl환으로 전자가 이동되는 경향을 나타내고있음을 알수있었다.(Fig.7)

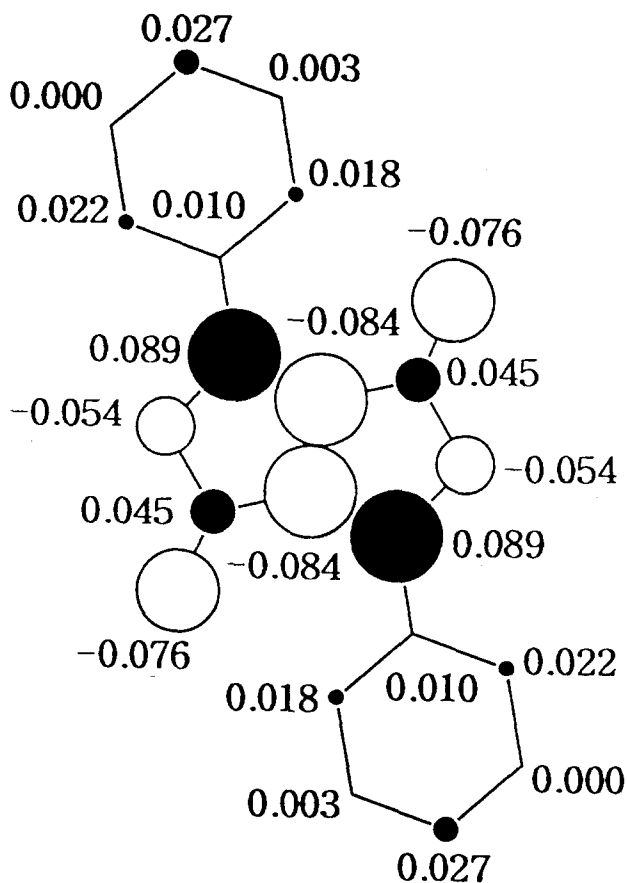


Fig. 7 Electron-density alteration on excitation into the s(1) state

4. 결 론

본연구에서는 한단계와 다단계반응으로 부터 DPP유도체를 합성하였으며 이중 다단계 반응의 경우에는 비대칭 DPP안료의 합성이 가능함을 알수있었다. DSC 측정으로부터 DPP의 내열성을 알수있었다. 염기의 첨가에 따른 흡수스펙트라의 변화로부터 분자내의 -NH-의 proton이 탈리함으로서 장파장측에 새로운 흡수대가 생성됨을 알수있었다. PPP-MO계산결과와 흡수스펙트럼의 실측치와 계산치간에 좋은 상관관계를 나타내었다. 1차천이에 수반되는 전자밀도의 변화로 부터 carbonyl기의 산소는 전자공여성을 나타내

는 것을 알수있었다.

이 과제는 학술진흥재단 신진교수연구비(04 E0020)의 지원에 의한 결과로 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. D.G. Farnum, G. Metha, G.G.I. Moore, and F.P. Siegal, Tetrahedron Letters, 29, 2549 (1974)
2. D. Ranganathan, and S. Ranganathan, "Further Challenging Problems in Organic Reaction Mechanism", Academic Press, New York, 1980, page 206
3. A. Iqbal, L. Cassar, US patent 4, 415, 685 (1983)
4. A. Iqbal, L. Cassar, A.C. Rochat, J. Pfenninger, and O. Wallquist, J. of Coatings Technology, 60, 37 (1988)