

DOI <http://dx.doi.org/10.9725/kstle.2016.32.5.141>

Donor-Acceptor 발색단과 디케토피롤로피롤(DPP) 유도체에 관한 연구

김헌수¹ · 김승희² · 박수열^{1,*}

¹한국화학연구원 계면재료화학공정연구센터, ²단국대학교 화학과

The Study of Donor-Acceptor Chromophores and Diketopyrrolopyrrole(DPP) Analogues

HunSoo Kim¹, SeungHoi Kim² and SooYoul Park^{1,*}

¹Center for Interface Chemistry and Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology

²Department of Chemistry, Dankook University

(Received August 4, 2016; Revised September 7, 2016; Accepted September 11, 2016)

Abstract – The diketopyrrolopyrrole (DPP) pigment is a bicyclic 8- π -electron system containing two lactam units. Typical DPP derivative pigments have melting points of over 350°C and very low solubility in most solvents, and show absorption in the visible region with a molar extinction coefficient of 33,000 dm²mol⁻¹ and strong photoluminescence with maxima in the range 500–600 nm. X-ray structure analyses of DPP show that the whole molecule is almost in one plane. The phenyl rings are twisted out of the heterocyclic plane and the intermolecular hydrogen bonding between neighboring lactam NH and carbonyl units influences the structure of the DPP pigment in the solid state. In this study, mono-N-alkylation and mono-N-arylation were undertaken for Pigment Red 264 or Pigment Orange 73 with alkyl halide and aryl halide, respectively, in the presence of sodium tert-butoxide as a base catalyst to improve the solubility of DPP pigments and their application as CO₂ indicators. The synthetic yield was in the range 11–88%. The indicator dyes are highly soluble in organic solvents and shows pH-dependent absorption (λ_{max} 501 and 572 nm for the protonated and deprotonated forms, respectively) and emission (λ_{max} 524 and 605 nm for the protonated and deprotonated forms, respectively) spectra. The mono-N-alkylated and mono-N-arylated DPP pigment was identified by ¹H-NMR (¹H-Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer), FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), and MS (Mass Spectrometry). According to the results of color and hue properties obtained by a color matching analyzer, the synthesized DPP pigment material can be used as a CO₂ indicator.

Keywords – alkylation(알킬화), arylation(아릴화), CO₂ sensing(이산화탄소 검출), diketopyrrolopyrrole(디케토피롤로피롤), dyes(염료), color matching analysis(색차 분석)

1. 서 론

이산화탄소는 대기환경 문제, 환경모니터링, 해양학, 생리활성 물질 및 환경 유독 유기물 등에 대한 중요한 매개 변수 중 하나이다[1]. 이산화탄소의 농도가 증가

하면 해양이나 대기가 산성화되어 동식물뿐만 아니라 사람에게도 심각한 영향을 줄 수 있다. 일반적으로 이산화탄소를 검출하기 위한 분석 도구로써 Severinghaus 전극 또는 IR 분석기가 있다[2]. 이러한 장비들은 이산화탄소를 검출하는데 속도가 느리고, 부피가 커 이용하는데 제한적이다[3].

이러한 문제들을 해결하기 위해 염료, 안료 색소를 이용한 이산화탄소 인디케이터를 고안하게 되었다. 염료 또

*Corresponding author : sypark@kricr.re.kr
Tel: +82-42-860-7666, Fax: +82-42-860-7669

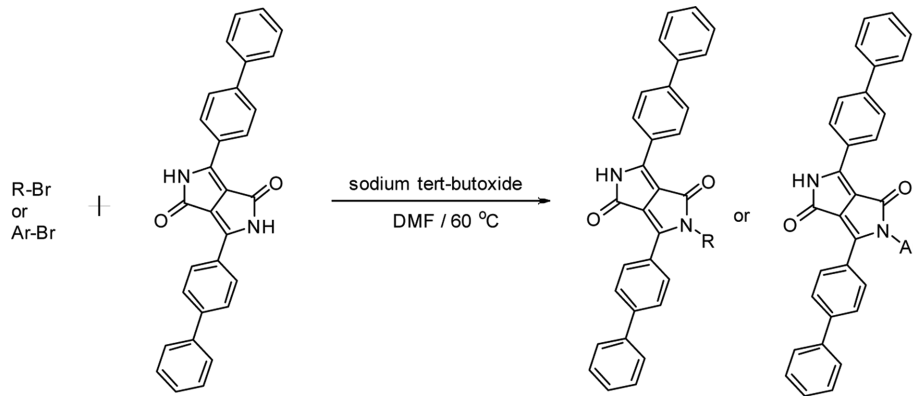


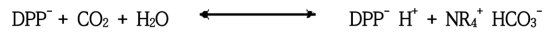
Fig. 1. Synthesis of mono-N-alkylation or mono-N-arylation DPP (Pigment Red 264).

는 안료형 인디케이터는 이들이 가지고 있는 고유한 자외선 영역에서 가시광선 영역의 흡수 스펙트럼을 가지고 있다. 이러한 색변화를 이용하여 이산화탄소와 반응하여 색상의 변화를 가지는 염료 또는 안료를 사용하여 색소의 흡수스펙트럼의 변화로 이산화탄소를 빠르고, 쉽고 정확하게 검출할 수 있다[4, 5]. 이러한 작용을 가지는 염료나 안료 중 Diketopyrrolopyrrole (DPP) 안료를 이용하여 실험을 진행하였다. 일반적으로 DPP계 안료는 다른 안료들과 비교하여 매우 우수한 견뢰도를 갖는 안료로 알려져 있다. 또한, 뛰어난 내광성, 내후성, 내약품성, 내열성 등을 가지며, 고급도료, 자동차용 색상재료, 가스 검출기, 전자 기기 등에 사용되고 있다.

1-1. DPP 안료

1974년 Farnum 연구진은 2-azetiones의 합성을 시도하였다. 이에 대한 결과는 보고된 바로는 합성하고자 한 물질에 대한 실험을 실패하였으나 그 대신에 Diphenyl DPP 유도체를 5-20%수율로 합성하는데 성공하였다[6]. DPP 안료의 물리적 특성으로는 높은 녹는점(>350°C), 대부분의 용매에 용해되지 않는다. 그리고 우수한 붉은 색을 갖는다는 점이 있다. 1980년 Ciba-Geigy의 연구진들은 DPP 안료에 대한 여러 실험을 보고하였다[7]. 그리고 1986년 첫 DPP 안료가 시장에 판매되기 시작하였고, 페인트, 플라스틱, 섬유, 잉크 등에 응용되었다.

한 편, Farnum 연구진에 의한 DPP 합성에 관한 여러 가지 방법들 중 효율이 가장 좋은 반응은 숙신화합물(succinate)을 이용한 방법이다. 이 방법은 숙신화합물(succinate)과 벤조나이트릴(benzonitrile)을 강염기



DPP 안료의 이산화탄소 지시 반응식

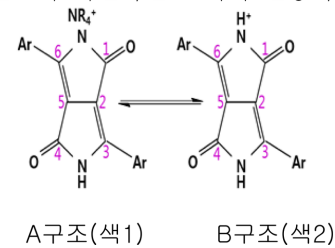


Fig. 2. CO₂ indication mechanism of DPP.

를 촉매로 스토프 축합 반응하여 DPP 안료를 60% 이상의 수율로 합성하는 방법이다[6, 7]. 이 메커니즘의 가장 중요한 단계는 엔아미노에스터(enaminoester) 형태가 피롤리논에스터(pyrrolinone ester)형태로 바뀌는 과정이다. 이 때, 다른 벤조나이트릴과 일반적인 조건에서 반응을 할 수 있고, DPP 화합물의 고리 형태가 만들어지게 된다. 합성된 많은 종류의 DPP 안료들은 Morton 과 Riggs에 의하여 진행되어 최근에 비대칭적인 DPP 안료 및 다양한 합성방법이 보고되고 있다 [8, 9].

1-2. CO₂ 지시색소

DPP 안료의 질소 원자에 적당한 염기성 물질을 부착시키면 Fig. 3의 A구조 와 같이 (색1)을 띠는 색소가 되며, 이 색상이 이산화탄소가 없을 때의 색상이다. 이렇게 염기성 물질이 부착된 DPP 안료는 수분(물)의 존재 하에 이산화탄소와 반응하면 B구조로 바뀌게 되어 (색2)의 색상으로 변하게 된다. 반응식은 다음과 같다.

2. 연구방법 및 내용

2-1. 시약

실험에 사용된 시약은 다음과 같다. 두 가지의 안료를 사용하였으며, 각각의 안료 중 Irgazin® Rubin DPP-TR(Red 264)는 Kremer Pigment GmbH & Co KG 에서 구입하였고, Pigment Orange 73은 (주)알드리치에서 구입하였다. 이와 같은 안료에 치환기를 도입하기 위해 사용된 시약은 1-bromohexane (purity >98%), 1-bromododecane (purity >98%), 1-bromotetradecane (purity >97%)은 Tokyo Chemical Industry Co. Ltd. 에서 구입하였고, 4-tert-butylbenzyl bromide (purity >90%)는 Sigma Aldrich Co.에서 구입하였다. 촉매로 사용된 시약은 sodium tert-butoxide (purity >98%)는 Tokyo Chemical Industry Co. Ltd.에서 구입하였고, 용매로 사용된 시약은 methylene chloride (purity 99.5%), hexane (purity 95%), DMF(N,N-Dimethylformamide)(purity 99.5%)이고 Samchun Pure Chemical Co.에서 구입하여 사용하였다.

2-2. DPP계 안료 유도체의 합성

2-2-1. 3,6-di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-hexyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione의 합성

반응기에 DMF 700 mL, Pigment Red 264 20 g (45.5 mmol), sodium tert-butoxide 9.6 g(100 mmol)의 순서로 넣은 후 60°C까지 승온하여 교반한다. 1-bromohexane 7.65 mL(54.3 mmol)를 서서히 적하 후 TLC(전개용매 ethyl acetate:hexane=2:8)를 이용하여 반응을 추적하면서 6시간 동안 반응시킨다. 반응액을 여과하여 여액을 감압농축 후 건조한다. methylene chloride(150 mL)를 이용하여 건조시킨 혼합물을 용해

한 후 hexane(1.5 L)을 이용하여 재결정시켜 최종적으로 적색 고체 11.2 g(47%)을 얻었다. $C_{36}H_{32}N_2O_2$, 측정값: C, 80.10; H, 6.80; N, 4.42; 이론값: C, 82.41; H, 6.15; N, 5.34, MS(m/z) 524(M⁺), ¹H-NMR(500 MHz, DMSO-D₆) δ ppm 8.6(t, 4H, -CH), 8.4(dd, 4H, -CH), 8.0(t, 4H, -CH), 7.9(t, 4H, -CH), 7.7(t, 2H, -CH), 7.4(s, 1H, -NH), 3.7(t, 2H, -CH₂), 1.5(q, 2H, -CH₂) 1.2(q, 6H, -CH₃) 0.8(t, 3H, -CH₃).

2-2-2. 3,6-di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-decyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione의 합성

반응기에 상기 2.2.1 동등한 양의 출발물질 및 반응 온도에서 1-bromodecane 11.2 mL(54.3 mmol)를 서서히 적하 후 반응하여 얻은 반응물은 상기 2.2.1의 반응추적 및 정제방법을 수행하여 적색 고체 8 g (31%)을 얻었다. $C_{40}H_{40}N_2O_2$, 측정값: C, 79.68; H, 5.14; N, 4.30; 이론값 C, 82.72; H, 6.94; N, 4.82, MS(m/z) 580(M⁺), ¹H-NMR(500 MHz, DMSO-D₆) δ 8.6(t, 2H, -CH), 8.4(dd, 4H, -CH), 8.0(t, 4H, -CH), 7.9(t, 4H, -CH), 7.7(t, 4H, -CH), 7.4(s, 1H, -NH), 4.5(t, 2H, -CH₂), 1.5(q, 2H, -CH₂), 1.2(q, 14H, -CH₂), 0.8(t, 3H, -CH₃).

2-2-3. 3,6-di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-tetradecyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione의 합성

반응기에 상기 2.2.1 동등한 양의 출발물질 및 반응 온도에서 1-bromotetradecane 15.98 mL (54.3 mmol)를 서서히 적하 후 반응하여 얻은 반응물은 상기 2.2.1의 반응추적 및 정제방법을 수행하여 적색 고체 4.5 g (11%)을 얻었다. $C_{44}H_{48}N_2O_2$, 측정값: C, 81.41; H, 5.22; N, 3.35; 이론값: C, 82.98; H, 7.60; N, 4.40,

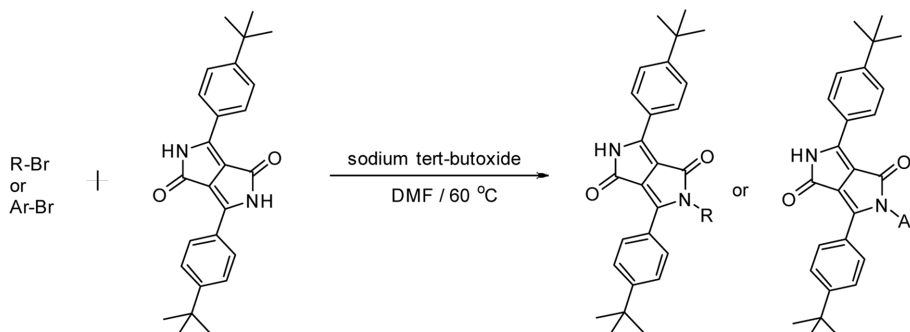


Fig. 3. Synthesis of mono-N-alkylation or mono-N-arylation DPP (Pigment Orange 73).

MS(m/z) 636(M⁺), ¹H-NMR(500 MHz, DMSO-D₆) δ 8.6(t, 2H, -CH), 8.4(dd, 4H, -CH), 8.0(t, 4H, -CH), 7.8(t, 4H, -CH), 7.7(t, 4H, -CH), 7.4(s, 1H, -NH), 3.6(t, 2H, -CH₂), 1.6(q, 2H, -CH₂), 1.2(q, 22H, -CH₂), 0.9(t, 3H, -CH₃).

2-2-4. 3,6-di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-(4-(tert-butyl)benzyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione의 합성

반응기에 상기 2.2.1 동등한 양의 출발물질 및 반응 온도에서 4-tert-butylbenzyl bromide 11 mL (60 mmol)를 서서히 적하 후 반응하여 얻은 반응물은 상기 2.2.1의 반응추적 및 정제방법을 수행하여 적색 고체 23.5 g(88%)을 얻었다. C₄₁H₃₄N₂O₂, 측정값: C, 80.48; H, 6.71; N, 3.63; 이론값 C, 83.93; H, 5.84; N, 4.77, MS(m/z) 583(M⁺), ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-D₆) δ 8.1(dd, 4H, -CH), 7.9(t, 4H, -CH), 7.7(t, 4H, -CH), 7.5(t, 4H, -CH), 7.2(t, 2H, -CH), 7.0(s, 1H, -NH), 6.9(t, 4H, -CH), 4.2(t, 2H, -CH₂), 1.2(q, 9H, -CH₃).

2-2-5. 3,6-bis(4-(tert-butyl)phenyl)-2-hexyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione의 합성

반응기에 DMF 700 mL, Pigment Orange 73 20 g (49.9 mmol), sodium tert-butoxide 9.6 g(100 mmol)의 순서로 넣은 후 60°C까지 승온하여 교반한다. 1-bromohexane 8.3 mL (59.8 mmol)를 서서히 적하 후 반응하여 얻은 반응물은 상기 2.2.1의 반응추적 및 정제방법을 수행하여 황색 고체 11 g(45%)을 얻었다. C₃₂H₄₀N₂O₂, 측정값: C, 79.72; H, 8.04; N, 4.98 이론값: C, 79.30; H, 8.32; N, 5.78, MS(m/z) 484(M⁺), ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-D₆) δ 8.4(t, 4H, -CH), 7.6(t, 4H, -CH), 7.4(s, 1H, -NH), 3.5(t, 2H, -CH₂), 1.6(q, 2H, -CH₂), 1.3(q, 18H, -CH₃), 1.1(q, 6H, -CH₂), 0.8(t, 3H, -CH₃).

2-2-6. 3,6-bis(4-(tert-butyl)phenyl)-2-decyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione의 합성

반응기에 상기 2.2.5 동등한 양의 출발물질 및 반응 온도에서 1-bromodecane 12.3 mL (59.8 mmol)를 서서히 적하 후 반응하여 얻은 반응물은 상기 2.2.1의 반응추적 및 정제방법을 수행하여 황색 고체 4 g (15%)을 얻었다. C₃₆H₄₈N₂O₂, 측정값: C, 79.10; H, 8.52; N, 4.58; 이론값: C, 80.49; H, 9.46; N, 4.69, MS(m/z) 597(M⁺), ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-D₆)

δ 8.4(t, 4H, -CH), 7.6(t, 4H, -CH), 7.4(s, 1H, -NH), 3.4(t, 2H, -CH₂), 1.6(q, 2H, -CH₂), 1.3(q, 18H, -CH₃), 1.1(q, 14H, -CH₂), 0.8(t, 3H, -CH₃).

2-2-7. 3,6-bis(4-(tert-butyl)phenyl)-2-tetradecyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione의 합성

반응기에 상기 2.2.5 동등한 양의 출발물질 및 반응 온도에서 1-bromotetradecane 17.7 mL (59.8 mmol)를 서서히 적하 후 반응하여 얻은 반응물은 상기 2.2.1의 반응추적 및 정제방법을 수행하여 황색 고체 12.3 g (28%)을 얻었다. C₄₀H₅₆N₂O₂, 측정값: C, 76.53; H, 5.78; N, 4.57 이론값: C, 79.96; H, 8.95; N, 5.18 MS(m/z) 540(M⁺), ¹H-NMR(500 MHz, DMSO-D₆) δ 8.5(t, 4H, -CH), 7.8(t, 4H, -CH), 7.5(s, 1H, -NH), 3.3(t, 2H, -CH₂), 1.5(q, 2H, -CH₂), 1.3(q, 18H, -CH₃), 1.2(q, 22H, -CH₂), 0.8(t, 3H, -CH₃).

2-2-8. 2-(4-(tert-butyl)benzyl)-3,6-bis(4-(tert-butyl)phenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione의 합성

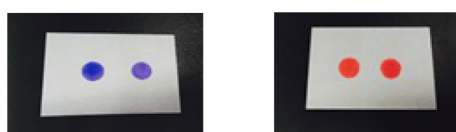
반응기에 상기 2.2.5 동등한 양의 출발물질 및 반응 온도에서 4-tert-butylbenzylbromide 10.96 mL (300 mmol)를 적하 후 반응하여 얻은 반응물은 상기 2.2.1의 반응추적 및 정제방법을 수행하여 황색 고체 19.6 g (18%)을 얻었다. C₃₇H₄₂N₂O₂, 측정값: C, 78.70; H, 7.49; N, 4.81 이론값: C, 81.28; H, 7.74; N, 5.12, MS(m/z) 546(M⁺), ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-D₆) δ 8.4(t, 4H, -CH), 7.7(t, 4H, -CH), 7.6(t, 2H, -CH), 7.5(t, 2H, -CH), 7.3(s, 1H, -NH), 5.0(s, 2H, -CH), 1.2(q, 27H, -CH).

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 DPP 안료 중 Pigment Red 264와 Pigment Orange 73 두 가지의 안료를 선택하여 연구를 진행하였다. 각각의 출발물질인 Pigment Red 264와 Pigment Orange 73 두 가지의 안료를 선택하여 연구를 진행하였다. 각각의 출발물질을 가지고 alkyl halide 혹은 aryl halide와의 1단계의 반응으로 mono-N-alkylation 혹은 mono-N-arylation을 진행하여 최종물질을 합성하였고, TLC를 이용하여 반응을 추적하였으며 MS, FT-IR, ¹H NMR, TGA 등의 분석 장비를 통하여 최종물질의 분석을 진행하였다.

Table 1. Colorimeter measurements and Hue calculations of the prototype

Concentration of CO ₂ (ppm)	Sample	Data of Colorimeter			Calculation of HUE		Average of HUE	ΔHUE (%)
		a*	b*	b*/a*	arc(tan)	HUE		
>	#1	-1.1	-21.6	19.64	87.08	87.08	87.18	19.1
	#2	-1.0	-21.3	21.30	87.31	87.31		
	#3	-1.1	-22.1	20.09	87.15	87.15		
500 <	#1	1.5	-6.7	-4.47	-77.38	102.62	103.83	
	#2	1.6	-6.6	-4.13	-76.37	103.63		
	#3	1.8	-6.6	-3.67	-74.74	105.26		



A. 이산화탄소 반응 전 B. 이산화탄소 반응 후

Fig. 4. Compare the color before and after the reaction of CO₂ reactions.

3-1. DPP 안료의 첨가제 배합비를 확립에 따른 색상 비교 고찰

주지시제, 보조지시제, 용매, 수지, 기타 첨가제들을 사용하여 이산화탄소 지시잉크의 배합비율을 시행오차 범으로 실험하여 확립하였다. 일정량의 각 구성성분들을 밀폐형 균질혼합기에 넣고 실온에서 1000~2000 rpm의 속도로 1시간 교반 시켜 균일하게 혼합하여 잉크를 제조한다. 이를 압지(blotting paper, 300 gsm)에 합침, 건조하여 이산화탄소에 대한 색상변화를 확인하였다. 이산화탄소와의 반응 전 후의 색상은 Fig. 4A, B에 나타내었다. 이렇게 각 구성 성분들의 배합비율을 변화시 키며 위의 잉크 제조 및 이산화탄소 지시를 반복하여 최적의 배합비율을 확립하였다.

3-2. 이산화탄소 지시능 분석

시제품을 제작하여 이 제품들의 이산화탄소에 대한 지시능 시험을 진행하였다. 제작된 카드형 시제품 2개를 준비하여, 1개는 이산화탄소 농도가 약 500 ppm으로 조절된 이산화탄소 반응시스템의 아크릴반응기 내에 두고, 나머지 1개는 밀봉용기에 넣은 후 1시간동안 시제품을 관찰하였다. 밀봉용기내의 시제품의 지시면의 색상이 청색으로 유지된 반면, 아크릴반응기 내의 지시면의 색상은 적색으로 변색됨을 알 수 있었다. 색상을 더욱 객관적으로 판단하기 위해 Konica-Minolta

사의 CR-10 색차계를 이용하여 각 지시면의 색도를 L*, a*, b* 값으로 수치화 하였고, HUE값 및 그 색차를 계산하여 지시능에 대한 평가를 Table 1에 나타내었다. 본 이산화탄소 지시능 실험결과에서 이산화탄소 반응전과 후의 5%의 DPP안료 농도에서 이산화탄소가 250 ppm, HUE 값이 10%이상부터 색상의 변화가 나타났으며, 또한 같은 농도에서 이산화탄소가 500 ppm, HUE 값이 대략 20%이상에서 색상이 청색에서 적색으로 다 진행됨을 알게 되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Pigment Red 264, Pigment Orange 73 두 가지 안료를 가지고 각각의 DPP 안료의 용해도 개선 및 CO₂ 인디케이터로 응용하기 위하여 다양한 종류의 alkyl halide 및 aryl halide를 이용하여 염기촉매인 sodium tert-butoxide의 존재 하에 락탐 고리에 mono-N-alkylation 및 mono-N-arylation을 진행하였다. 결론적으로 본 연구를 통하여 mono-N-alkylation 또는 mono-N-arylation된 DPP안료 유도체들은 간단한 방법으로 대략 500 ppm이하의 이산화탄소를 검출 및 분석하는 도구로서 유용함을 확인하였다. 이들 결과를 토대로 향후 DPP안료의 표면개질을 통한 용해도를 개선하여 보다 정밀하고 극미량의 이산화탄소 지시용 안료소재를 연구 및 개발하고자 한다.

References

- [1] Fabricius, K. E., Langdon, C., Uthicke, S., Humphrey, C., Noonan, S., De'ath, G., Okazaki, R., Muehllehner, N., Glas, M. S., Lough, J. M., "Losers and winners in coral reefs acclimatized to elevated carbon dioxide concentrations", *Nature Clim. Change.*,

- Vol. 1, pp. 165-169, 2011.
- [2] Serveringhaus, J. W., Bradley, A. F., "Electrodes for Blood pO₂ and pCO₂ Determination", *Journal of Applied Physiology*. Vol. 13, pp. 515-520, 1958.
- [3] Mills, A., Lepre, A., Wild, L., "Breath-by-breath measurement of carbon dioxide using a plastic film optical sensor", *Sensors Actuators B*. Vol. 39, pp. 419-425, 1997.
- [4] Farnum, D. G., Mehta, G., Moore, G. G. I., Siegal, F. P. "Attempted reformatskii reaction of benzonitrile, 1, 4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole. A lactam analogue of pentalene", *Tetrahedron Letters*, Vol. 15, pp. 2549-2552, 1974.
- [5] Ranganathan, D., Ranganathan, S., *Academic Press*. 1980.
- [6] Iqbal, A., Jost, M., Kirchmarr, R., Pfenninger, J., Rochat, A., Wallquist, O., "The synthesis and properties of 1,4-diketo-pyrrolo[3,4-c]pyrroles", *Bulletin des Societes Chimiques Beiges*, Vol. 97, pp. 615-644, 1988.
- [7] Rochat, A. C., Cassar, L., Iqbal, A., US Patent No. 10, 520, 838, 2003.
- [8] Riggs, R. L., Morton, C. J. H., Slawin, A. M. Z., Smith, D. M., Westwood, N. J., Austen, W. S. D., Stuart, K. E., "Synthetic studies related to diketopyrrolopyrrole (DPP). Pigments. Part 3: Syntheses of tri- and tetra-aryl DPPs", *Tetrahedron*. Vol. 61, pp. 11230-11243, 2005.
- [9] Morton, C. J. H., Riggs, R. L., Smith, D. M., Westwood, N. J., Lightfoot, P., Slawin, A. M. Z. "Synthetic studies related to diketopyrrolopyrrole (DPP). Pigments. Part 2: The use of esters in place of nitriles in standard DPP syntheses: Claisen-type acylation and fuopyrrole intermediates", *Tetrahedron*, Vol. 61, pp. 727-738, 2005.