

〈研究論文(學術)〉

1,4-Diketopyrrolo-(3,4c)pyrrole계 고내구성 안료의 합성법 연구 및 유도체 합성

송한철* · 이수종

경북대학교 공과대학 염색공학과

(1997년 2월 26일 접수)

Synthesis of weather fast 1,4-Diketo-pyrrolo(3,4c)-pyrrole and its derivatives

Hanchul Song* and Soojong Lee

Dept of dyeing and finishing, Kyungpook National University,

Taegu, Korea

(Received February 26, 1997)

Abstract—Recent investigation and developments of A. Iqbal on diketo-pyrrolo-pyrrole (DPP) pigments has prompted us to synthesize and close observation of a few properties of these molecules.

Described are synthesis, via 1-phenyl-2-ethoxycarbonyl-5-pyrrolinone intermediate, of asymmetric derivatives such as 1,4-Diketo-3-(4-chlorophenyl)-6-phenyl-pyrrolo-(3,4c)-pyrrole (4),

1,4-Diketo-3-(4-bromophenyl)-6-phenyl-pyrrolo-(3,4c)-pyrrole (5),

1,4-Diketo-3-(3-cyanophenyl)-6-phenyl-pyrrolo-(3,4c)-pyrrole (6),

1,4-Diketo-3-(4-cyanophenyl)-6-phenyl-pyrrolo-(3,4c)-pyrrole (7),

1,4-Diketo-3-(4-pyridyl)-6-phenyl-pyrrolo-(3,4c)-pyrrole (8),

1,4-Diketo-3-(3-pyridyl)-6-phenyl-pyrrolo-(3,4c)-pyrrole (9),

1,4-Diketo-3-(2-pyridyl)-6-phenyl-pyrrolo-(3,4c)-pyrrole (10),

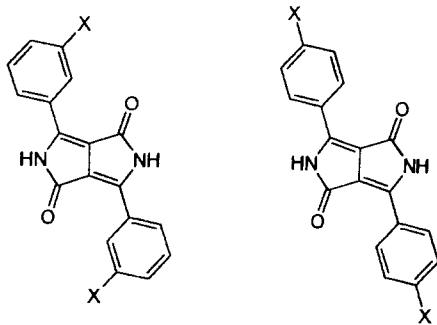
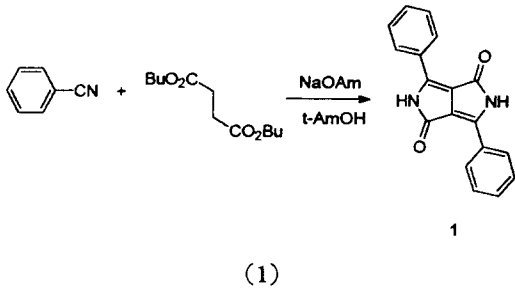
1,4-Diketo-3-(β -naphthyl)-6-phenyl-pyrrolo-(3,4c)-pyrrole (11), and UV-Vis absorption spectrum of the above compounds. Results from calculation of their absorption maxima using PISYSTEM are also described.

1. 서 론

디케토 피롤로 피롤(DPP)계 화합물은 비교적 최근에 알려진 발색단으로서 1974년 D.G. Farnum¹⁾에 의하여 처음 합성된 이후로 Ciba-Geigy의 A. Iqbal²⁾에 의해 재조명되어 안료로서의 여러 가지 특성들, 즉 PVC용 색소, 잉크용 색소, Coating용 색소 등으로 사용하기에 장점이 있으므로 광범위한 용도로 사용되고 있으며, 새로운 용도가 계속 개발되고 있다.

합성에 관한 연구는 대부분이 cyanobenzene과 di-t-butyl succinate를 사용하여 1 단계로 반응을 하여 대칭형의 DPP 합성에 그 초점이 맞추어져 있다. 예로서 화합물 1은 반응식 (1)에 나타난 방법에 의하여 합성이 되었다.

특히 DPP의 유도체들은 화합물 1로부터 대부분이 합성되었으며, Halogenation, Sulfonation, N-Alkylation 등의 반응으로 다음과 같은 화합물들이 합성되었으며, 그 색상과 흡수스펙트럼이 보고되었다.



2 X = H, CF₃, Cl, Br 3 X = H, CF₃, Cl, Br, N(CH₃);

또한 benzonitrile과 p-chlorobenzonitrile의 1 : 1 혼합물 2 당량과 di-t-butyl succinate를 반응식 (1)의 조건에서 반응함으로써 특정한 크기의 안료를 합성하는 방법이 연구되었다. 이와 같이 치환체를 변화시킴으로써 안료로서의 특성인 색상의 shade 변화와 입도의 조절을 위한 연구³⁾가 주로 되어 왔다.

본 연구에서는 이제까지의 문헌상에 비대칭형의 DPP 화합물에 대한 구체적인 성질들이 연구되어 있지 않아, 여러 가지 비대칭형의 DPP계 화합물을 합성하고 MO 계산을 이용하여 여러 가지 치환체가 용액에서의 색상에 미치는 영향을 연구하였다. 또한 고체상태의 DPP가 가지는 색상을 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 이용하여 관찰하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기

반응에 사용된 시약은 Aldrich사의 시약을 더이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 녹는점은 Electrothermal IA 9100 으로, UV-Vis 흡수 스펙트럼은 Shimadzu UV 1200 spectrophotometer, 원소분석은 Carlo Elba Model 1106 analyzer, 질량분석은 Shimadzu QT 100A를 사용하였다.

2.2 분자궤도 계산

본 실험에서는 Rudolf Naef에 의해 개발된 PISYS-TEM ver 3.1⁴⁾을 사용하였으며 parameter는 임의로 변화시키지는 않았다. 색소의 분자는 평면이내에 모든 발색단이 존재한다는 가정 하에 색소에 대한 전자밀도 및 HOMO와 LUMO를 계산하고 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 예측하였다.

2.3 비대칭형 DPP의 합성

비대칭형의 DPP화합물을 합성하기 위하여 중간체인 1-phenyl-2-ethoxycarbonyl-5-pyrrolinone을 합성한 뒤 여러 가지 aryl nitrile과 반응하였다.

2.3.1 1-phenyl-2-ethoxycarbonyl-5-pyrrolinone의 합성

Ethyl benzoylacetate 19.22g (0.1 mol)과 K₂CO₃ 13.82g (0.1 mol), ethyl chloroacetate 12.26g (0.1 mol), 및 acetone 70ml를 250ml 둥근 flask에 넣은 뒤 22시간동안 acetone의 끓는점에서 환류시킨다. 반응물을 실온으로 냉각시킨 뒤 여과하고 hexane을 사용하여 고체를 씻어준다. 여액을 진공 증발한 뒤 남아있는 액체를 진공증류 (182°C, 8 mmHg)하여 23.01g (82.7%)의 diethyl 2-benzoylsuccinate를 얻는다.

위에서 합성한 diethyl 2-benzoylsuccinate 13.91g (0.05 mol)을 250ml flask에 넣고, ammonium acetate 38.54g (0.5 mol), 초산 41ml를 가한 뒤 2.5시간동안 초산의 끓는점에서 환류시킨다. 반응물을 얼음물 100g에 가하여 급냉시키면 노란색 고체가 생성되고 이것을 여과한 뒤 물로 여러 번 씻어주면 조생성물을 얻는다.

이렇게 얻어진 생성물을 ethanol과 물의 혼합액에서 재결정하면 7.45g (수율 64.5%)의 중간체인 1-phenyl-2-ethoxycarbonyl-5-pyrrolinone을 얻는다.

NMR(DMSO-d₆)

: 1.05(t, 3H, CH₃, J=7.8Hz), 3.32(s, CH₂ pyrrolinone), 3.95(q, CH₂, J=7.8Hz), 7.68(m, 3H, 3,4,5-H of aromatic), 7.84(m, 2H, 2,6-H of aromatic), 10.63(s, NH)

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

녹는점 : 172~173.9°C

EA : calc'd ; C : 67.53, H : 5.67, N : 6.06

found ; C : 67.57, H : 5.79, N : 6.11

2.3.2 비대칭 DPP의 합성

앞에서 합성된 pyrrolinone 중간체와 p-chlorobenzonitrile, p-bromobenzonitrile, m-dicyanobenzene, p-dicyanobenzene, 2-cyanopyridine, 3-cyanopyridine, 4-cyanopyridine, 1-cyanonaphthalene을 반응하여 비대칭형의 DPP를 합성하였다. 대표적인 합성법을 p-chlorobenzonitrile의 경우에 대하여 기술하면 다음과 같으며 다른 유도체의 합성법도 이에 준했다.

1,4-Diketo-3-(4-chlorophenyl)-6-phenyl-pyrrolo-

(3,4c)-pyrrole (4) — 건조된 100ml 3-neck flask

에 질소 분위기 하에서 t-amyl alcohol 13ml을 넣고 sodium metal 0.77g (33.57 mmol), sodium dioctylsulfosuccinate 0.01g을 가한 뒤 가열하여 환류시킨다. 1시간 뒤 온도를 70~80°C로 냉각한 후 p-chlorobenzonitrile 2.99g (21.8 mmol)을 가하면 sodium metal이 다 반응하여 sodium t-amylate로 변화한다. 이때 pyrrolinone 중간체 5.04g (21.8 mmol)를 서서히 가한다. 다시 온도를 높여서 t-amyl alcohol의 환류온도에서 1시간동안 가열하여 반응한다. 반응 혼합물에 차가운 물 50ml를 가한 뒤 1 시간동안 환류한다. 환류온도에서 유기용매인 t-amyl alcohol을 제거한다. 반응을 실온으로 냉각시키고 여과한 뒤 methanol과 뜨거운 물로 씻어주면 붉은색의 고체를 얻는다. 이렇게 얻은 조생성물을 dimethyl sulfoxide를 사용하여 재결정하면 순수한 화합물을 41%의 수율로 얻는다.

Mass : 325(M⁺ + 3), 324(M⁺ + 2), 322(M⁺)

UV-Vis : 508nm(473nm)

EA : calc'd ; C : 66.99, H : 3.44, N : 8.68

found ; C : 67.20, H : 3.46, N : 8.79

1,4-Diketo-3-(4-bromophenyl)-6-phenyl-pyrrolo-

(3,4c)-pyrrole (5)

수율 : 24%

Mass : 367(M⁺)

UV-Vis : 509nm(475nm)

EA : calc'd ; C : 58.88, H : 3.02, N : 7.63

found ; C : 59.35, H : 3.02, N : 7.72

1,4-Diketo-3-(3-cyanophenyl)-6-phenyl-pyrrolo-

(3,4c)-pyrrole (6)

수율 : 57%

UV-Vis : 509nm(475nm)

EA : calc'd ; C : 72.84, H : 3.54, N : 13.41

found ; C : 73.34, H : 3.44, N : 13.73

1,4-Diketo-3-(4-cyanophenyl)-6-phenyl-pyrrolo-

(3,4c)-pyrrole (7)

수율 : 55%

Mass : 314(M⁺ + 1), 313(M⁺), 312(M⁺ - 1),
255(M⁺ - 58)

UV-Vis : 522nm(486nm)

EA : calc'd ; C : 72.84, H : 3.54, N : 13.41

found ; C : 73.07, H : 3.37, N : 13.58

1,4-Diketo-3-(4-pyridyl)-6-phenyl-pyrrolo-(3,4c)-

pyrrole (8)

수율 : 33%

Mass : 290(M⁺ + 1), 289(M⁺), 288(M⁺ - 1)

UV-Vis : 509nm(477nm)

EA : calc'd ; C : 70.59, H : 3.83, N : 14.53

found ; C : 70.68, H : 3.71, N : 14.68

1,4-Diketo-3-(3-pyridyl)-6-phenyl-pyrrolo-(3,4c)-

pyrrole (9)

수율 : 42%

Mass : 290(M⁺ + 1), 289(M⁺), 288(M⁺ - 1)

UV-Vis : 504nm(471nm)

EA : calc'd ; C : 70.59, H : 3.83, N : 14.53

found ; C : 69.25, H : 3.74, N : 14.16

1,4-Diketo-3-(2-pyridyl)-6-phenyl-pyrrolo-(3,4c)-

pyrrole (10)

수율 : 19%

Mass : 290(M⁺ + 1), 289(M⁺), 288(M⁺ - 1)

UV-Vis : 508nm(475nm)

EA : calc'd ; C : 70.59, H : 3.83, N : 14.53

found ; C : 70.77, H : 3.80, N : 14.66

1,4-Diketo-3-(α -naphthyl)-6-phenyl-pyrrolo-(3,4c)-pyrrole (11)

수율 : 23%

Mass : 340($M^+ + 2$), 339($M^+ + 1$), 338(M^+)

UV-Vis : 483nm

EA : calc'd ; C : 78.10, H : 4.17, N : 8.28

found ; C : 78.22, H : 4.31, N : 8.24

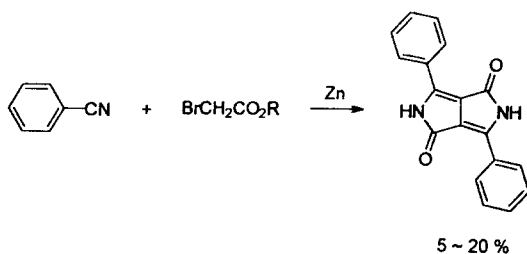
2.3.3 고체막 형성

바닥이 편평한 sublimator의 내부에 앞에서 합성, 정제한 화합물을 넣고 cold finger의 끝에 현미경용 slide glass를 부착하여 장치한 후 내부의 분위기를 질소로 치환한 후 장치의 내부를 진공으로 만들어 준다.

진공이 안정된 후 sublimator의 바닥을 서서히 가열하여 안료가 승화되는 조건으로 계속 가열한 후 UV-Vis 흡수 스펙트럼의 측정이 용이한 두께가 될 때까지 둔다. sublimator를 실온으로 냉각시킨 뒤 해체하여 slide glass의 고체가 부착된 반대면을 ethanol 또는 methanol로 잘 닦아준다.

3. 결과 및 고찰

Farnum의 초기 합성법은 반응식 (2)에 나타난 바와 같이 benzonitrile 과 alkyl bromoacetate 를 Zn과 함께 반응하여 약 5~20%의 수율로 DPP를 얻는 것이었다¹⁾.

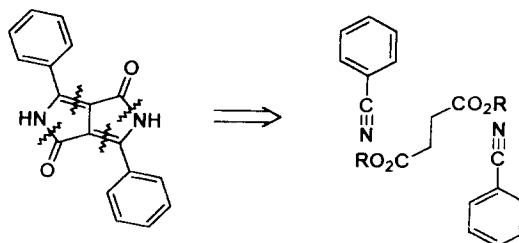


(2)

이에 반하여 Iqbal 은 Scheme 1에서와 같이 DPP 분자의 구조를 토대로 retrosynthetic analysis를 거쳐서 2 분자의 benzonitrile과 1 분자의 dialkyl succinate를 강한 염기의 존재하에 반응함으로써 비교적

높은 수율로 DPP를 얻을 수 있었다^{2,3)}.

Scheme 1



본 연구에서는 주로 비대칭형의 DPP를 합성하기 위하여 Scheme 2에 나타난 방법으로 2단계 반응을 시도하였으며 반응의 결과는 Table 1에 나타났다. 또한 Fig. 1과 2에 용액과 고체막의 흡수 스펙트럼을 나타내었다.

Scheme 2

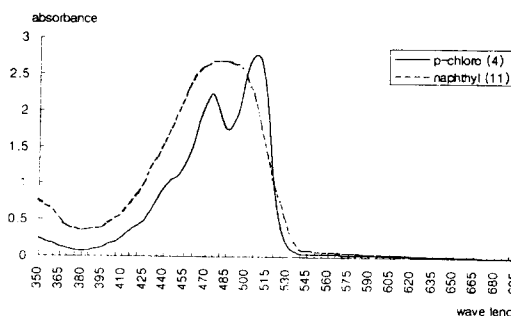
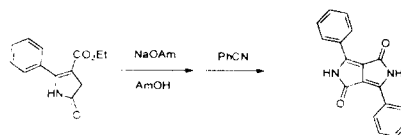
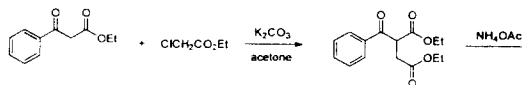


Fig. 1 Absorption spectrum of representative DPP in solution

DPP화합물의 2단계 합성 수율은 비교적 낮으며 치환체의 위치에 따라 근소한 수율 차이를 보이는 것으로 나타난다. 특히 치환체가 ortho 위치에 있는 경우에는 위의 반응 조건하에서 원하는 생성물이

Table 1. Yields of DPP and their absorption spectra

compound	yields	apparent		UV-Vis absorption spectrum				
		solution	solid film	solution	solid film	$\Delta\lambda^b_{\max}$	calculated	$\Delta\lambda^c_{\max}$
4	41	yellow	bluish red	508(473)	550(499)	42	481	27
5	24	yellow	bluish red	509(475)	546(499)	37	482	27
6	57	yellow	—	509(475)	—	—	483	26
7	55	reddish yellow	bluish red	522(486)	554(508)	32	499	23
8	33	orange	bluish red	509(477)	544(498)	35	491	18
9	42	yellow	yellowish red	504(477)	536(496)	32	480	24
10	19	yellow	red	507(471)	552(507)	45	493	14
11	23	reddish yellow	orange	483 ^a	469	-14	498	-15
1	—	greenish yellow	red	504	538	34	483	11

a : Shoulder peak did not appeared

b : Differences of absorption maxima : λ_{\max} of solid film - λ_{\max} of solution

c : Differences of absorption maxima : λ_{\max} of solution - Calculated λ_{\max}

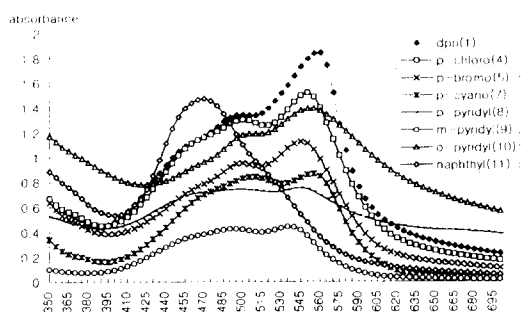


Fig. 2 Absorption spectrum of DPP solid film

전혀 생성되지 않았다. 유사한 경향은 cyanopyridine의 경우에도 관찰이 되는데 o-cyanopyridine의 경우에는 수율이 19%로 매우 낮았다.

DPP화합물이 생성되는 반응 메커니즘을 추정하면 Scheme 3에 나타난 바와 같다.

Table 1과 Fig. 1, 2에 나타난 바와 같이 용액 상태의 흡수스펙트럼과 고체상태의 흡수스펙트럼에서 치환체의 종류에 따른 최대흡수파장은 크게 차이가 나지 않았다. 용액의 흡수스펙트럼중 p-cyanophenyl 화합물 (7)의 경우 λ_{\max} = 522nm로서 가장 장파장에서 흡수가 일어났으며, naphthyl 화합물

(11)의 경우 λ_{\max} = 483nm으로서 가장 단파장 방향에서 흡수가 일어났다($\Delta\lambda_{\max}$ = 39nm). Cyanophenyl의 경우 meta- 유도체에 비하여 para- 유도체의 경우가 장파장에서 흡수하는 것으로 나타났으며 ($\Delta\lambda_{\max}$ = 13nm), pyridyl의 경우에도 역시 para-가 가장 장파장에서 흡수하는 것으로 나타나고, ortho-, meta-이성체의 순으로 단파장 방향으로 이동하는 것으로 관찰되었다. 유사한 결과는 Table 2에서 보여주듯이 대칭형의 DPP에서도 보고된 바가 있다³⁾.

Scheme 3

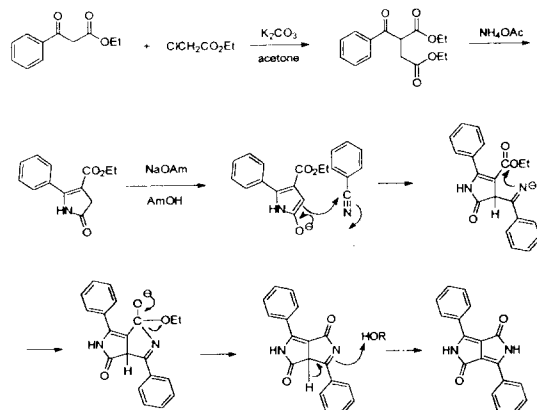
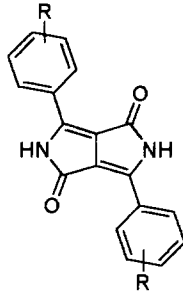


Table 2. Absorption spectrum of symmetrical DPP²⁾



substituent	λ_{\max} of solution	λ_{\max} of solid film	$\Delta\lambda_{\max}$
m-CF ₃	509	518	9
m-Cl	512	528	16
H	504	538	34
p-Br	515	533	18
p-NMe ₂	554	603	51

고체상태의 흡수파장과 용액상태의 흡수파장을 비교하면, 고체의 경우가 모두 장파장으로 이동함을 알 수 있으며, 예외로 naphthyl(11)의 경우에는 $\lambda_{\max}=469\text{nm}$ 로서 단파장 이동을 하였음을 알 수 있다. 이 경우와 같이 겉보기 색상이 고체상태에서는 옅은색이나 흡수 스펙트럼의 측정 시에는 단파장 이동을 하는 것은 보고된 바가 없으며, 앞으로 더욱 연구해 볼 필요가 있다. 용액의 흡수 스펙트럼의 경우 대부분이 27~36nm 정도의 단파장 방향에서 shoulder를 보이는 것으로 나타났으나 화합물 11의 경우에는 단일 peak을 보였으며, 다른 화합물에 비하여 broad한 peak 형태를 가지고 있다.

고체상태에서의 장파장 이동은 평면분자들이 층 쌓기를 하면서 각각의 conjugated system이 서로 충분히 가까워져서 분자간의 $\pi-\pi$ transition이 가능한 것으로 생각되며, 특히 diphenyl-DPP (1)의 경우 발색단간의 거리가 3.26 μ , 그리고 phenyl ring 간의 거리가 3.54 μ 로서 고체의 최대흡수파장이 용액의 최대흡수파장에 비해 장파장 방향으로 이동하는 것으로 보고되었다³⁾.

계산에 의한 최대흡수파장의 예측은 용액상의 흡수파장과 비교할 수 있으며, 용액상의 흡수파장에 비하여 단파장 방향에서 흡수를 보이는 것으로 나타났으며, 이의 차이는 14~27nm인 것으로 나타났다.

Naphthyl (11)의 경우에는 예외적으로 장파장 방향에서 흡수를 보이는 것으로 나타났으며, 이는 phenyl 유도체에 비하여 naphthyl ring의 입체적인 크기가 크기 때문인 것으로 생각된다. 또한 분자 내에서 원자들의 배치가 모두 같은 평면 내에 있는 것으로 가정을 하였기 때문인 것으로 생각이 되며, 보다 정교한 예측을 하기 위해서는 일부 parameter의 변경이 불가피할 것으로 생각이 된다.

3. 결 론

본 연구에서는 비대칭형의 DPP를 합성하고 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 용액 및 고체상태에서 측정하였다.

합성수율은 문헌에 보고된 1단계 반응에 비하여 비교적 낮으나 순수한 화합물을 얻을 수 있었다. 고체의 경우 최대흡수파장이 장파장 방향으로 이동하며, 용액의 경우 분자 궤도 함수법에 의해 계산한 최대흡수파장에 비해 장파장에서 나타나는 것으로 나타난다. 치환체의 전자효과에 따른 용액 및 고체상의 흡수파장 변화 및 치환체의 입체적인 크기에 따른 흡수파장의 변화에 관한 관찰은 매우 흥미로운 것으로 생각이 되며, 가까운 장래에 본 연구실에서 연구 발표될 예정이다.

4. 감사의 글

본 연구논문은 1995년도 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

1. D. G. Farnum, G. Metha, G. G. I. Moore, and F. P. Siegel, *Tetrahedron Letter*, **29**, 2549 (1974)
2. A. Iqbal, L. Cassar, A. C. Rochat, J. Pfenninger, and O. Wallquist, *J. Coatings Technology*, **60**, 37, (1988)
3. R. Kirchmayr, A. Iqbal, J. Pfenninger, A. Rochat, and O. Wallquist, *J. Polymer Paint Color*, **179**, 457, (1989)
4. R. Praiser, R. P. Parr, *J. Chem. Phys.*, **21**, 466 (1953) ; **21**, 767 (1953) ; J. A. Pople, *Trans Faraday, Soc.*, **49**, 1375 (1959)