

단 신

Perinone 유사체와 염기 사이의 반응에 관한 연구

閔德植 · 丁海先 · 柳五鉉 · 安炅太 · 朴國泰*

한국교원대학교 화학교육과

(1998. 9. 14 접수)

Studies on the Reactions between Perinone Analogue and Base

Duck-Sik Min, Hae-Sun Jung, Oh-Hyeon Ryu, Kyeong-Tae An, and Kuk-Tae Park*

Department of Chemical Education, Korea National University of Education,

Chungbuk 363-791, Korea

(Received September 14, 1998)

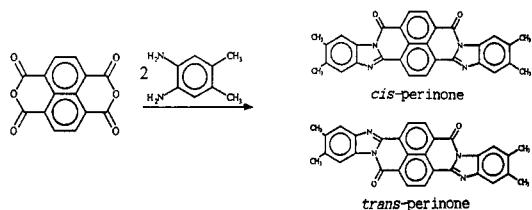
Perinone 계열의 화합물은 가시광선 영역에서 감광성이 매우 좋기 때문에 광복사기의 유기 광전도체(organic photoconductor)로 사용하기에 아주 적당한 물질인 동시에 주황색 계열의 유기 색소로 뛰어난 내광성과 염색성, 화학적 저항성, 투명성을 가지고 있어 플라스틱의 착색, 인쇄용 잉크, 자동차 도료 등에 널리 사용되고 있다.^{1,2} 광복사기와 레이저 프린터에 사용될 수 있는 유기 광전도체에는 perinone 계열 화합물 뿐만 아니라, perylenes와 squaraines 등이 알려져 있다.^{4,5}

Perinones는 phenylene diamine과 naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid anhydride를 축합시켜 합성한다(Scheme 1).⁶ 합성된 perinones에는 약 40-45%의 cis 이성질체와 55-60%의 trans 이성질체가 혼합되어 있다. 대칭면을 갖고 있는 cis-perinone과 대칭점을 갖고 있는 trans-perinone은 분광학적 성질이 서로 다르기 때문에 이들의 화학적 반응성 연구를 위해서는 분리를 해야만 한다. 그러나 perinone 이성질체들은 일반적인 유기 용매에는 잘 녹지 않아 물리적 방법으로의 분리는 거의 불가능하므로 화학적 방법에 의하여 분리가 가능한데, 화학적 분리 작업도 많은 시간과 노력이 필요하다.⁷

Perinone 이성질체들의 화학적 분리는 KOH 알코올 수용액에 perinone 이성질체의 혼합물을 넣고 가열한 후 냉각시켜서, cis KOH 침가 생성물과 trans KOH 침가 생성물의 KOH 알코올 수용액에 대한 용해도 차이로 침전된 trans KOH 침가 생성물을 여과

한 뒤, 침전물과 여과액 각각을 산으로 처리함으로써 trans-perinone과 cis-perinone을 분리해 낼 수가 있다.^{8,9} Perinone 이성질체 혼합물의 KOH 침가 분리 방법에 대한 반응 메카니즘이 아직 잘 알려져 있지 않다. 이러한 분리 방법에 대한 반응 메카니즘이 규명되어야만 유기 광전도체인 perinone 이성질체들을 효율적으로 분리해 낼 수 있을 것이다.

Perinone에는 KOH의 OH⁻ 친핵제가 공격할 수 있는 carbonyl 탄소, imine 탄소와 같은 친핵 반응 자리들이 있다. 본 연구에서는 perinone과 같이 carbonyl 탄소, imine 탄소와 같은 친핵 반응 자리를 갖고 있고, 분광학적 연구가 가능하도록 일반적인 유기 용매에도 용해가 가능한 perinone 유사체인 N-methyldimethylbenzimidazolium naphthalene tosylate ($N^+ \text{-MeDMBIN OTos}^-$)와 KOH 보다 일반적인 유기 용매에 더 잘 용해될 수 있는 염기인 tetramethylammonium hydroxide ((CH₃)₄NOH) 사이의 반응에 관한 연구를 분광학적으로 수행하였다. 본 연구의 결과는 perinone과 KOH 사이의 반응과 perinone의 화학 반응성에 대한 정보를 제공할 수 있을 것이다.



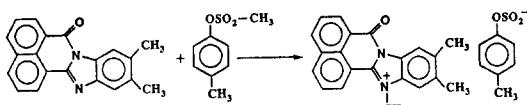
Scheme 1. Synthesis of cis- and trans-perinone.

실험

¹H NMR spectra는 Bruker AC-F 200 spectrometer를 사용하여 측정하였으며, mass spectra는 Hewlett Packard 5892 mass spectrometer에서 얻었다. 원소 분석은 Canadian Microanalytical Service Ltd. (Delta, B.C., Canada)에 의뢰하여 실시하였다. 녹는점은 Thomas Hoover capillary 녹는점 측정 장치에서 측정하였으며, 온도 보정은 하지 않았다. UV/Vis spectra는 Hewlett Packard 8452A diode array spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. UV/Vis spectra를 이용한 반응 진행 과정의 관찰을 위해서는 밀봉이 가능하고 폭이 1.0 cm인 quartz cell에 길이가 0.6 cm인 magnetic stirring bar를 넣고, NESLAB EX-210 순환 항온조와 연결되어 교반이 가능한 thermostated cell block 속에서 반응 용액의 온도가 일정하게 유지될 수 있도록 하였다. 상온에서 순환 항온조의 온도 오차는 ± 0.01 °C였다. 유기 용매의 정제는 시약 정제에 관한 단행본을 참조하였으며,¹⁰ 기타 시약들은 특급시약을 그대로 사용하였다.

N-Methyldimethylbenzimidazolium Naphthalene Tosylate (*N*⁺-MeDMBIN OTos⁻)의 합성. (Scheme 2). Dimethylbenzimidazole naphthalene¹¹ 2.30 g (7.71 mmol)과 methyltosylate 29.50 g (155.20 mmol)을 toluene 300 mL에 넣고 110 °C에서 24시간 동안 반응시킨다. 노란색 침전물을 3.0 L의 중류수에 넣고 잘 휘저은 뒤에 여과하고 수분을 제거한다. 수분이 제거된 노란색 침전물을 50 mL EtOH로 포화 용액을 만든 뒤 200 mL의 diethyl ether에 넣어 재결정한다. 노란색 결정을 여과하고 150 °C에서 24시간 동안 전조시켜 3.18 g (수득률 85.08%)의 *N*⁺-MeDMBIN OTos⁻를 얻었다.

***N*⁺-MeDMBIN OTos⁻의 물리적 및 분광학적 분석 자료.** 노란색 결정; mp 223-224 °C; C₂₈H₂₄N₂O₄S (FW 484.57) Calcd. C 69.40, H 4.99, N 5.78, S 6.62, found C 69.00, H 5.03, N 5.72, S 6.98; Mass (ES) *m/e* 313 (*N*⁺-MeDMBIN), 298, 283, 171 (OTos⁻¹),



Scheme 2. Synthesis of *N*⁺-MeDMBIN OTos⁻.

161; UV/Vis λ_{\max} (Me₂SO) 402 nm (ϵ 15140), 352 (9458), 302 (11310), 292 (10380); ¹H NMR (Me₂SO-d₆) δ 9.11 (d, *J*=7.55 Hz, 1H), 8.82 (d of d, *J*=7.39 Hz, 1H), 8.67 (t, *J*=7.85 Hz, 2H), 8.40 (s, 1H), 7.99-8.07 (m, 3H), 7.30 (d, *J*=8.06 Hz, 2H, OTos⁻), 6.95 (d, *J*=7.87 Hz, 2H, OTos⁻), 4.49 (s, 3H, *N*⁺-CH₃), 2.37 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃).

30.0 °C에서 *N*⁺-MeDMBIN OTos⁻와 10.0 당량의 (CH₃)₄NOH 사이의 반응에 대한 UV/Vis spectra 변화 관찰. UV/Vis cell에 정제된 Me₂SO 2.50 mL를 넣고 thermostated cell block 속에서 30.0 °C를 유지하도록 한 후, 4.95 × 10⁻³ M *N*⁺-MeDMBIN OTos 25 μL (0.0001237 mmol)과 4.75 × 10⁻² M (CH₃)₄NOH 26 μL (0.001235 mmol)를 순서대로 주입한 후 교반하면서 2초마다 1000초 동안 반응 진행 과정을 UV/Vis spectra로 관찰하였다.

상온에서 *N*⁺-MeDMBIN OTos⁻와 2.1 당량의 (CH₃)₄NOH 사이의 반응 생성물에 대한 ¹H NMR spectra 측정. 600 μL Me₂SO-d₆와 *N*⁺-MeDMBIN OTos 10 mg (0.0206 mmol)을 3 mL vial에 넣고, 완전히 녹을 때까지 상온에서 5분 정도 Branson 2200 sonication bath에서 sonication을 시킨다. 이 용액을 직경이 50 mm인 NMR tube에 옮겨 넣은 후 바로 (CH₃)₄NOH 18 μL (0.0424 mmol)을 주입하고 2분 동안 반응 용액을 잘 혼들어 준 뒤에 반응 생성물의 ¹H NMR spectra를 측정하였다.

***N*⁺-MeDMBIN OTos⁻와 2.1 당량의 (CH₃)₄NOH 사이 반응 생성물의 ¹H NMR spectra data.** ¹H NMR (Me₂SO-d₆) δ 8.19-8.24 (d of d, *J*=7.40 Hz, 2H), 7.74-7.78 (d of d, *J*=6.40 Hz, 2H), 7.61-7.71 (q, *J*=7.60 Hz, 2H), 7.49 (d, *J*=8.0 Hz, 2H, OTos⁻), 7.41 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.12 (d, *J*=8.0 Hz, 2H, OTos⁻), 3.76 (s, 3H, *N*⁺-CH₃), 2.40 (s, 1H, CH₃), 2.35 (s, 1H, CH₃)

결과 및 고찰

Perinone 이성질체들의 KOH 첨가 분리 방법에 대한 반응 메카니즘 연구를 위하여 H₂O와 EtOH 그리고 Me₂SO와 같은 유기용매에 쉽게 녹을 수 있는 perinone 유사체로 *N*-methyldimethylbenzimidazolium naphthalene tosylate (*N*⁺-MeDMBIN OTos⁻)를 합성하였다 (Scheme 2). *N*⁺-MeDMBIN OTos⁻는 carbonyl 기

와 imine 기를 각각 한 개씩 가지고 있는 perinone의 반쪽 구조이며, quaternary ammonium salt로 물에도 녹을 수 있는 방향족 화합물이다.

N^+ -MeDMBIN OTos⁻는 dimethylbenzimidazole naphthalene (DMBIN)을 methyltosylate로 methylation 시켜 합성한 것으로 UV/Vis λ_{max} 가 402, 352, 302, 292 nm인데, DMBIN의 UV/Vis λ_{max} 399, 349, 301, 291 nm와 서로 비슷한 극대 흡수띠를 가지며 전체적인 모양이 비슷한 것은 두 화합물이 같은 발색단을 가지고 있다는 것을 나타내 주는 것이다. N^+ -MeDMBIN OTos⁻의 ¹H NMR spectra에서 δ 9.11과 8.82는 naphthalene 고리의 ortho 위치 수소들에 해당되는 것이며, para 위치의 수소들은 δ 8.67에서 나타났고, meta 위치의 수소들은 δ 7.99-8.07에서 benzimidazole 고리의 phenyl 기 수소 하나와 함께 나타났다. Benzimidazole 고리 phenyl 기의 다른 수소는 δ 8.40 peak에 해당된다. Tosylate 이온의 두 가지 종류 방향족 수소들에 해당되는 peak는 δ 7.30과 6.95이다. Benzimidazole 고리의 imine 질소에 첨가된 methyl 기의 수소들이 δ 4.49에 나타났으며, phenyl 기에 붙어 있는 두 개의 methyl 기 수소들은 각각 δ 2.37과 2.15에 나타났다.

30.0 °C UV/Vis quartz cell 안의 Me₂SO 용매에서 4.85×10^{-5} M의 N^+ -MeDMBIN OTos⁻와 4.84×10^{-4} M의 (CH₃)₄NOH 사이의 반응에 대한 UV/Vis spectra 변화를 관찰한 결과가 Fig. 1에 나타나 있다. 반응이 진행됨에 따라 출발 물질인 N^+ -MeDMBIN의 402 nm 흡수 band가 감소하고, 단파장쪽인 317 nm에서 반응

생성물에 기인되는 흡수 band가 증가한다. 이러한 반응 생성물의 흡수 band가 출발 물질의 흡수 band에 비해 85 nm나 단파장쪽으로 이동한 것은 반응이 출발 물질인 N^+ -MeDMBIN의 발색단 구조를 크게 변화시킨다는 것 즉, N^+ -MeDMBIN의 평면적인 발색단의 π 전자 conjugation system이 깨어져서 반응 생성물의 전체적인 π 전자 conjugation system은 평면을 이루고 있지 않다는 것을 의미하며, 그리고 반응시간에 따른 반응 생성물의 흡수 band 증가 측정으로부터 반응이 120초 만에 거의 완결되는 반응 속도가 빠른 반응인 것 등으로부터 반응이 출발 물질인 N^+ -MeDMBIN의 naphthalene 고리나 benzimidazole 고리 부분에서 일어나는 것이 아니라, carbonyl 탄소에서 일어나서 결합이 깨어질 수 있는 반응 형태인 친핵성 아실 (acyl) 치환 반응¹²으로 고리 열림 반응이 일어날 것으로 생각할 수 있다.

상온에서 3.33×10^{-2} M의 N^+ -MeDMBIN OTs⁻와 6.86×10^{-2} M의 (CH₃)₄NOH 사이의 반응 생성물에 대한 ¹H NMR spectra를 살펴 보면, 반응 생성물의 방향족 수소들이 7.3-8.3 ppm 사이에서 peak가 뚜렷하게 분리되어 나타났다. 이것은 출발 물질인 N^+ -MeDMBIN의 방향족 수소들의 chemical shift 범위인 7.9-9.2 ppm 보다 약 0.6-0.9 ppm 만큼 up field로 shift 했음과 각 수소들 사이의 chemical shift 차이도 작아 졌음을 나타내 주는 것이다. 특히 반응 생성물의 benzimidazole 고리 부분의 phenyl 기 수소들이 각각 7.41과 7.37 ppm에서 나타나 chemical shift 차이가 0.04 ppm인데, 출발 물질인 N^+ -MeDMBIN의 benzimidazole 고리 부분의 phenyl 기 수소들이 각각 8.40과 8.05 ppm에 나타나 chemical shift 차이가 0.35 ppm이다. 또한, 반응 생성물의 benzimidazole 고리 부분의 phenyl 기에 붙어 있는 두 개의 methyl 기 수소들이 각각 2.40 ppm과 2.35 ppm에서 나타나 chemical shift 차이가 0.05 ppm인데, 출발 물질인 N^+ -MeDMBIN의 benzimidazole 고리 부분의 phenyl 기에 붙어 있는 두 개의 methyl 기 수소들이 각각 2.37 ppm과 2.15 ppm에서 나타나 chemical shift 차이가 0.22 ppm이다. 이러한 반응물과 반응 생성물의 두 수소들간의 chemical shift 차이에서 반응 생성물인 경우가 각각 적은 것은 반응 생성물에서는 benzimidazole 고리 부분이 자유회전을 할 수 있어 benzimidazole 고리 부분의 phenyl 기 수소들간의 화

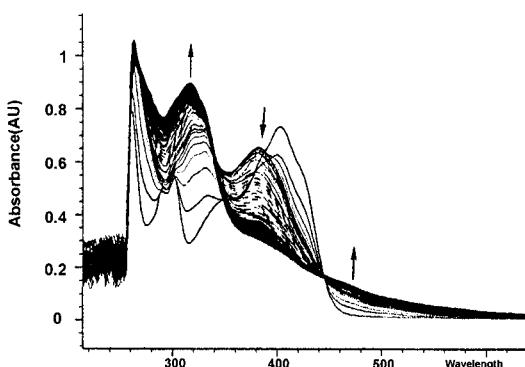
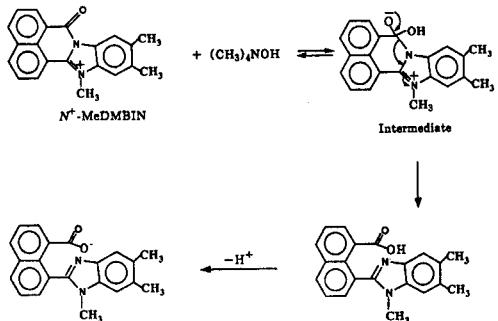


Fig. 1. UV/Vis spectra of the reaction between N^+ -MeDMBIN OTs⁻ and (CH₃)₄NOH in Me₂SO at 30.0 °C; [N⁺-MeDMBIN] = 4.85×10^{-5} M, [(CH₃)₄NOH] = 4.84×10^{-4} M, cycle time 2 sec, run time 1000 sec.



Scheme 3. Proposed mechanism of the ring opening reaction.

학적 환경과 phenyl 기에 붙어 있는 두 개의 methyl 기 수소들간의 화학적 환경이 출발 물질인 *N*⁺-MeDMBIN의 것들에 비해서 상당히 비슷하게 되었음을 설명해 주는 것이다. 한편, 반응 생성물에서 tosylate 이온의 두 가지 종류 방향족 수소들에 해당되는 peak가 7.49 ppm과 7.12 ppm에 나타났는데, 이들은 전형적인 tosylate 이온의 peak인 7.7 ppm과 7.1 ppm에 매우 근접한 chemical shift를 보여주고 있다.¹³ 이것은 반응물의 *N*⁺-MeDMBIN 양이온 부분이 반응 생성물에서는 중성 또는 음이온으로 변하여 tosylate 음이온이 반응 생성물로부터 자유로운 상태가 되었다고 생각할 수 있다.

이상의 분광학적인 시험 결과들로부터 예상되는 Me₂SO 용매에서 perinone 유사체인 *N*⁺-MeDMBIS OTs⁻와 2.0 당량 이상의 (CH₃)₄NOH 사이의 반응에 관한 반응 메카니즘을 Scheme 3에 나타내었다. 반응은 polar aprotic 용매인 Me₂SO에서 친핵성 이실 치환 반응 형태로 carbonyl 탄소에 (CH₃)₄NOH의 OH⁻가 첨가되어 반응 중간체가 형성되고, imide (C-N) 결합이 깨지는 고리 열림 반응이 일어나며, 다른 1 당량의 OH⁻ 또는 유리된 tosylate 이온에 의해서 carboxylic acid 부분에서 탈수소화가 일어나 carboxylate anion 형태의 최종 반응 생성물이 형성되는 것이다. 이러한 고리 열림 반응은 반응 생성물을 안정화시킬 수 있는 것이며,¹⁴ benzimidazole 고리 부분의 자유희전을 가능하게 하는 것이다.

본 연구의 perinone 유사체와 염기 사이의 반응에 관한 연구 결과로부터 예상할 수 있는 perinone 이성질체 혼합물의 KOH 첨가 분리 방법에 대한 반응 메카니즘은 다음과 같다.

Perinone 이성질체 혼합물에 과량의 KOH를 하면, 두 개의 carbonyl 탄소에 OH⁻가 첨가되고 두 개의 C-N 결합이 열리며, 탈수소화된 carboxylate anion 형태의 반응 생성물을 형성할 것인데, *trans*-perinone 반응 생성물은 대칭 중심을 가지고 있어 쌍극자 모멘트가 상쇄되지만, *cis*-perinone 반응 생성물은 쌍극자 모멘트가 상쇄되지 않아 극성을 띠게 될 것이다. 따라서 극성을 띠지 않은 *trans*-perinone 반응 생성물은 극성 용매에 잘 녹지 않고 침전을 형성하기 때문에 여과에 의해서 반응 혼합물로부터 쉽게 분리될 수 있는 것으로 생각할 수 있다.

인용 문헌

- Loutfy, R. O.; Hor, A. M.; Kazmaier, P. M.; Burt, R. A.; Hamer, G. K. *Dyes and Pigments* **1991**, *15*, 139.
- Arient, J.; Dvorak, J.; Nepres, M.; Kokos, P. *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1965**, *30*, 3718.
- Arient, J.; Marhan, J. *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1961**, *26*, 2774.
- Hädicks, E.; Graser, F. *Act. Cryst.* **1986**, *C42*, 187.
- Graser, F.; Hädicks, E. *Liebig. Ann. Chem.* **1980**, 1994.
- Gaudianna, R. A.; Conley, R. T. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1970**, *A4*, 463.
- Eckert, W.; Sieber, H. U.S. Patent. **1988**, 1927, 928.
- Feng, Q.; Rebek, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4529.
- Park, K.-T.; Buncel, E.; Kazmaier, P. *Studies in the Purification and Isomer Separation of Photoactive Perinones; NSERC-UI Program Report* (Canada), Queen's Univ., February 1991.
- Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1988.
- Park, K.-T.; Min, D.-S.; Buncel, E.; Yee, J.; McKerrow, A. J.; Kazmaier, P. M. *13th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry*; Inchon, Korea, 1996; p 211.
- McMurry, J. *Organic Chemistry*; 4th Ed.; Brooks/Cole Publishing Co.: Pacific Grove, U.S.A., 1996; p 806.
- Pouchert, C. J. *The Aldrich Library of NMR Spectra*; 2nd Ed.; Aldrich Chemical Co. Inc.: Milwaukee, U.S.A., 1983; Vol. 2, p 818.
- Nunez, O.; Rodriguez, J.; Angulo, L. *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *7*, 80.