

## Tetrapyrrole 유도체의 새로운 합성

朴龍泰<sup>1</sup> · 朱星漢 · 李甲得<sup>\*</sup>

경북대학교 자연대 화학과

<sup>\*</sup>경북진대학 식품학과

(1985. 4. 8 접수)

## Synthesis of Tetrapyrrole Derivative

Yong-Tae Park<sup>1</sup>, Chang-Han Ju and Kap-Duk Lee<sup>\*</sup>

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea

<sup>\*</sup>Department of Food Technology, Kyung-Pook Junior College, Taegu 635, Korea

(Received April 8, 1985)

옥소디피로메텐(1, oxodipyrromethene)은 제일 좋은 단일상태 산소(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) trapping agent로 알려져 있다.<sup>1</sup> 이에 관하여 연구하던중 산소와 과산화물 존재하에서나 산소 존재하에 가시광선을 쬐어주면 옥소디피로메텐간에 자체 축합반응이 일어나 쉽게 tetrapyrrole 유도체가 된다는 사실을 발견하였다.

Tetrapyrrole을 합성하는데는 dipyrrole을 축합하는 방법과 porphyrin 고리를 열어 만드는 방법이 있다.<sup>2-4</sup> 여기서는 dipyrrole에서 Tetrapyrrole을 합성하는 경우만 생각하였다. 일반적으로 formyl oxodipyrromethene에 5-unsubstituted oxodipyrromethene을 축합하는 법과 oxodipyrromethene이나 oxodipyrromethane과 trimethoxymethane을 축합하는 방법등이 있다.<sup>5</sup> 이들 방법과는 달리 알데히드 그룹이 없는 oxodipyrromethene(1,5'-oxo-3', 4, 4'-triethyl-3, 5-dimethyl-1, 5-dihydro-(2, 2')-dipyrromethene)을 라디칼이 존재하는데서나 가시광선을 쬐어주며 산소를 통과시켰더니 Tetrapyrrole(2, 3, 8, 12, 17, 18-Hexaethyl-7, 13-dimethyl-1, 19-dihydroxy-22, 24-dihydro-21-H-bilene, 2) 유도체가 생성되었다. 500ml 2구 플라스크에 사염화탄소 200ml oxodipyrromethene (1)<sup>1</sup> 200mg (0.74mmole) 및 benzoylperoxide 10mg을 넣고 환류하면서 산소

를 통과시켰다. 반응이 진행됨에 따라 황색에서 진한 청색으로 변하였다. 8시간 반응후 용매를 제거하고 TLC(용매 n-hexane/ethylether=1:1)로 분리하였는데, 출발물질의 5가지 화합물이 생겼다(Rf=0.8, 0.67, 0.53, 0.31, 0.22, 0.15). Rf 0.53이외에는 수득량이 적어 동정하지 못하였다. 진한 청색 화합물(Rf=0.53)을 분리하여 메탄올에서 재결정을 하였더니 녹는점이 252°C이었다. 수득물은 43mg(22%)이었다. 스펙트럼 데이터는 다음과 같다. Nmr:δ(CDCl<sub>3</sub>) 1.08(t, 6H, J=7.5, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.24(t, 12H, J=7.5, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>) 2.07(s, 6H, CH<sub>3</sub>-sp<sup>2</sup>), 2.28(q, 4H, J=7.5, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) 2.55(q, 8H, J=7.5 CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 5.90(s, 2H, =CH), 6.64(s, 1H, =CH); Mass spectra, (m/e): 528(M+2, 8.5%), 527(M+1, 38.7%) 526(M<sup>+</sup>, 100%) 497(M-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 25.5%), 269(26.8%), 263(54.9%) UV and visible spectra; (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>max</sub>, ε), 620~630nm, ε=1.2×10<sup>3</sup>; 370nm, ε=4.1×10<sup>4</sup>). IR spectra; (KBr), ν<sub>max</sub>=1704, 1690, 1625, 1590cm<sup>-1</sup>. 이상과 같은 스펙트라를 이용하여 tetrapyrrole(2)를 동정할 수 있었다.<sup>6</sup>

위의 반응에서 모든 요소들이 필요하다는 것을 알았다. 위의 반응에서 benzoyl peroxide 대신 빛을 쬐어주어도 같은 생성물이 생성되었다.

이들 반응의 메카니즘은 연구중에 있다.

### 인 용 문 헌

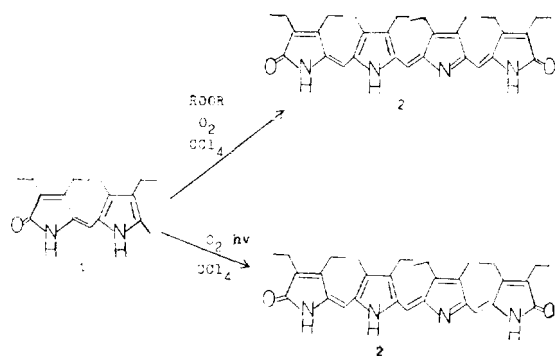


Fig. Formation of tetrapyrrole derivatives.

1. Y. T. Park and J. U. Hwang, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 396 (1979).
2. H. Fischer and H. Orth, "Die Chemie des Pyrrols" vol. II first half, Johnson reprint corporation, New York, 1968.
3. M. F. Hudson and K. M. Smith, *Chem. Soc. Review*, **4**, 363 (1975).
4. D. A. Lightner "Derivatives of Bile Pigments" in the Porphyrins. Ed. by D. Dolphin, Academic Press. N. Y. 1979.
5. K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1471 (1972).
6. D. A. Lightner, G. B. Quistad and C. S. Pak, *Synthesis*, **6**, 335 (1976).