

Mn(III)-porphyrin 유도체의 합성과 그 광반응성

박 용 태, 노 상 균, 정 재 규
경북대학교 자연과학대학 화학과

The Syntheses of Mn(III) Porphyrin Derivatives and Its Photoreactivity

Yong-Tae Park, Sang-Gyun Noh, Jae-Gew Chung

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu

Abstract: We are interested in studying the artificial photolysis of water which mimics the natural plant photosynthesis. In the artificial system there should be a proper photosensitizer, electron donor and electron acceptor. Since Mn-tetramer is known to be the essential part for the oxygen-evolving system in the natural photosynthesis, it is important to know or study the reactivity of Mn-porphyrins. As a model for the Mn-tetramer in the natural photosynthesis, we prepared the lipophilic and hydrophilic Mn-porphyrins. For the lipophilic porphyrin with long hydrocarbon chain, the long hydrocarbon chain was inserted in the porphyrin ring formation step. For the hydrophilic porphyrin, the porphyrin was sulfonated with sulfuric acid. These syntheses of lipophilic and hydrophilic Mn-porphyrins are significant, since the behaviors of these compounds will be different in the microemulsions or vesicles. We also found that the Mn-porphyrins were photoreduced in the microemulsion and water in the presence of amines.

요 약

광합성계를 모방한 인공물의 광분해기에는 광증감제, 전자공여체 및 전자수용체가 필요하다. 광합성계에서는 Mn-tetramer가 물의 산화를 담당하는 종이라는 것이 알려져 있으니 Mn 화합물의 반응성을 아는 것이 중요하다.

이 Mn-tetramer의 모델이 될 수 있는 지용성 및 수용성 Mn(III) porphyrin을 새로이 합성하였다. 지용성 Mn(III) porphyrin은 porphyrin 자체에 금속화하는 방법과 porphyrin 고리자체를 합성할 때 긴 탄소사슬을 넣는 방법을 이용하였다. 지용성이나 수용성 Mn(III) Porphyrin은 계면에서 거동이 다를 것으로 생각되기 때문에 그 합성에 의의가 있다고 하겠다.

이 합성된 Mn(III) porphyrin 유도체들은 아민이나 알코올이 존재하는데서 광환원된다는 사실을 알게 되었다. 이 사실은 광증감제와 더불어 이중으로 여기시킬 수 있다는 점에서 큰 의의가 있다.

1. 서 론

인간의 문명이 발달함에 따라 에너지는 매우 중요한 과제가 되고 있다. 인간이 사용하는 에너지는 80% 이상이 태양에너지의 변환된 한 형태라고 할 수 있다.

어떻게 하면 태양에너지를 변환하여 저장할 수 있을까? 태양에너지의 변환에는 열적변환과 양자적 변환을 들 수 있다. 식물의 광합성은 후자에 상당한다. 인간은 식물의 광합성계를 모방한 인공물의 광

분해는 만들 수 없을까? 이와 같은 시도는 여러 학자들에 의해 시도되고 있는데 아직 성공한 과학자는 없다. 인공물의 광분해기에는 Fig. 1에서 나타내었듯이 광증감제(S), 전자공여체(D) 및 전자수용체(A)가 있어야 된다. 광증감제가 여기되어 전자수용체(A)에 전자를 전달하고 자기는 산화된다. 환원된 A⁻는 물을 환원하여 수소를 얻는다. 수소는 바로 에너지이다. 한편, 산화된 S⁺는 전자공여체 D가 전자를 공여한다. D⁺는 물을 산화하여 산소를 생성한다. 이와 같이 되어 모든 종이 원래대로 되고 단지 물만 산화 및 환원이 되어 수소 및 산소가 나와야 한다. 그러나 아직 이 부분에서 성공한 사람은 없다.

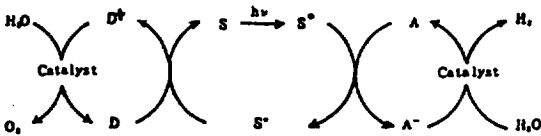


Fig. 1. Schematic diagram of artificial photolysis of water.

이유는 알맞은 광증감제나 전자공여체 및 전자수용체를 합성 못하였기 때문이며 또한 Fig. 1에서 역반응을 막지 못했기 때문이다. 따라서 알맞은 광증감제, 전자공여체 및 전자수용체를 만드는 것이 중요하며 또한 그 역반응을 막는 것이 매우 중요하다. 자연계에서는 그 역반응을 세포막이 막아주고 있다.^{1~2)} 위의 역반응을 막기위한 여러시도가 있는데 그 중에서도 미셀^{3~8)}, 마이크로에멀전^{9~13)} 및 지방이중막^{14~17)}을 이용한 예가 있다.

마이크로에멀전이나 지방계면에 전자공여체를 넣기 위하여 수용성이나 지용성 전자공여체를 합성하는 것이 중요하다. 여기서는 몇가지 수용성 및 지용성 Mn(III) porphyrin 유도체를 합성하고 이들의 광반응성 특히 광환원에 대하여 보고하고자 한다.

2. 결과 및 고찰

2.1 Mn(III) lhcp 2의 합성

Park과 그의 공동연구자¹⁸⁾의 방법에 따라서 5-pentadecyl-10, 15, 20-triphenylporphyrin(1)을 합성하고 여기에 Manganese acetate을 넣고 DMF에서 30분간 환류하여 원하는 바의 Mn(III)

lhcp 2을 얻었다. (Fig. 2) 이 화합물 (2)의 확인은 porphyrin의 흡수 spectra에서 650nm 흡수봉우리가 소멸되는 것으로 알 수 있다. (Fig. 3)이 화합물의 Uv의 λ_{max}는 374, 479, 587 및 625nm에서 나타난다. 이것은 긴 탄소사슬이 붙은 Mn(III) complex인데 지방계면에 삽입 가능하다.

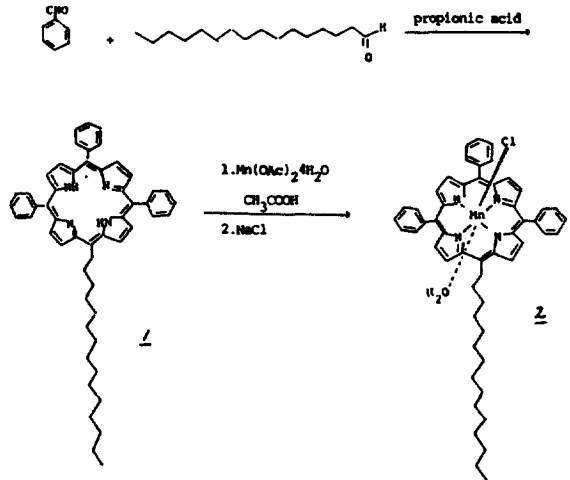


Fig. 2. Synthesis of 5-pentadecyl-10, 15, 20-triphenylporphyrin Mn(III) chloride.

2.2 수용성 Mn(III)porphyrin (4)의 합성

Meso-tetraphenylporphyrin을 친한 황산으로 선회화하여 4개의 sulfonate group을 도입하였다. 이 물질의 확인은 NMR이나 UV 흡수 spectra로 하였다. (Fig. 5, 6) 여기에 manganese chloride를 넣어 금속화시켜 원하는 바의 수용성 Mn(III)(aq. p) 4를 얻었다. (Fig. 4) 물질의 확인은 UV 흡수 spectra에서 640nm의 흡수봉우리가 없어지고, 새로운 470nm 흡수봉우리가 나타난 것으로부터 할 수 있다. (Fig. 7) 이것은 수용성 Mn-porphyrin 화합물이기 때문에 계면안이나 아니면 밖의 수용액에서 거동을 연구하는데 이용될 것이다.

2.3 지용성 Mn(III)porphyrin (5)의 합성

Tetraphenylporphyrin 자체에 Manganese acetate를 넣어 금속화하고 NaCl로 음이온을 교환하였던바 원하는 Mn(III)Porphyrin을 얻었다. (Fig. 8) Fig. 8에 반응식을 나타내고 Fig. 9에서

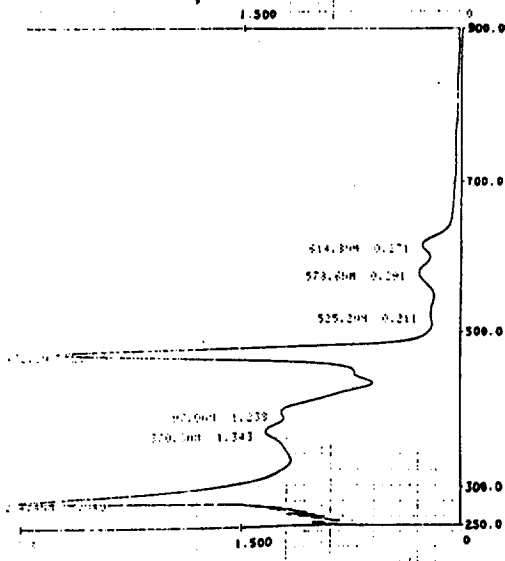


Fig. 3. Absorption spectrum of 5-pentadecyl-10, 15, 20-triphenylporphyrin Mn(III) chloride in toluene.

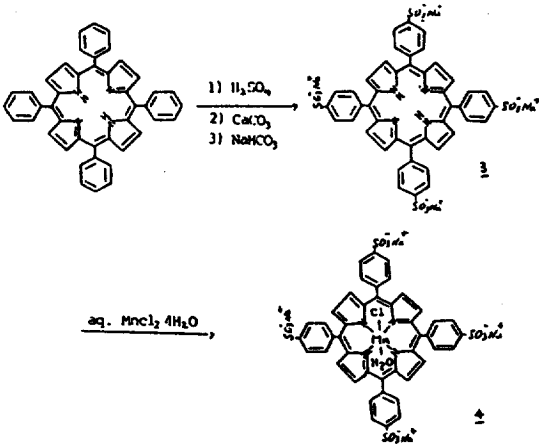


Fig. 4. Synthesis of tetrasodium-meso-tetra(p-sulfophenyl) porphyrin Mn(III) chloride.

UV 흡수 spectra를 나타내었다.

λ_{max} 는 benzene에서 416, 514, 548, 591nm이다. 이 물질이 형성될 때도 화합물(2)의 합성의 경우와 같이 650nm에서 흡수봉우리가 소멸되는 것을 볼 수 있었다. UV 흡수 spectra는 (2)와 비슷하다.

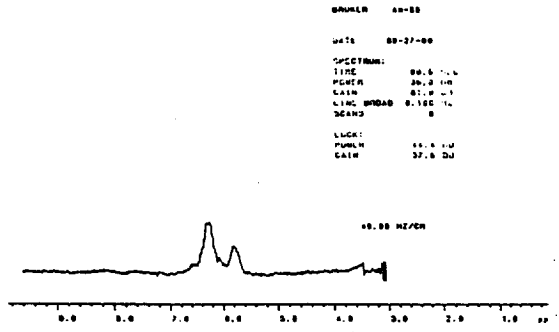


Fig. 5. NMR spectrum of tetrasodium-meso-tetra(p-sulfophenyl) porphyrin in D_2O .

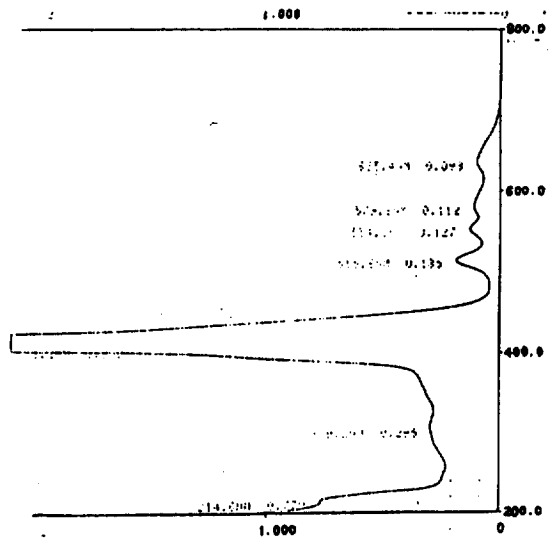


Fig. 6. Absorption spectrum of tetrasodium-meso-tetra(p-sulfophenyl) porphyrin In H_2O .

2.4 광원반응

마이크로에밀전 계면을 통하여 광유발된 전자가 통과하는가를 시험하기 위하여 다음과 같은 방법으로 마이크로 에밀전을 만들었다.

Toluene에 dodecyl ammonium propionate을 넣고 EDTA 및 Mn(III)-lhcp(2)을 넣고 교반하였던 바 용액과 같은 마이크로 에밀전이 되었다. 이 용액은 UV(1cm Path) cuvette에 넣고 산소를 제거한

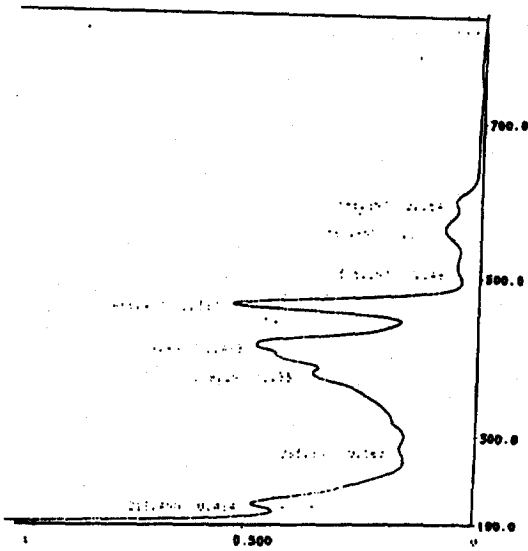


Fig. 7. Absorption spectrum of tetrasodium-meso-tetra (p-sulfophenyl) porphyrin Mn(III) chloride in H₂O.

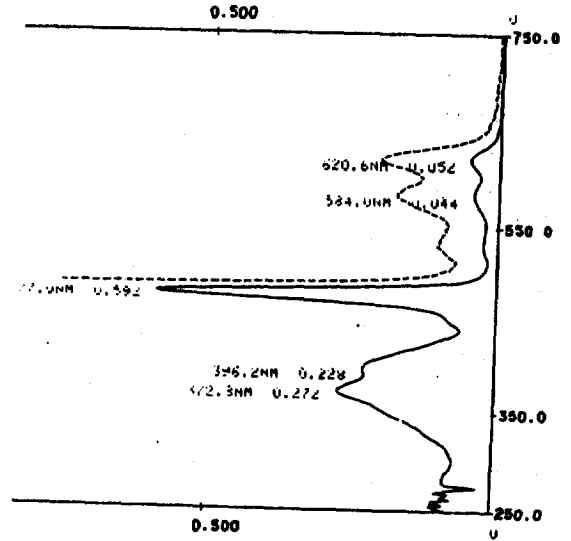


Fig. 9. Absorption spectrum of meso-tetraphenylporphyrin Mn(III) chloride.

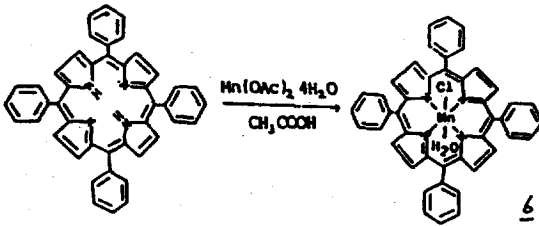


Fig. 8. Synthesis of meso-tetraphenylporphyrin Mn(III) chloride.

후 빛으로 조사(irradiation) 하였던 바 Fig. 10과 같이 변화하였다. 이 반응에서 필수적인 요소를 알기 위하여 toluene 용매에 Mn(III)-lhcp(2)과 triethylamine을 넣고 빛으로 조사하여도 같은 변화가 일어났다. 이것은 다음과 같은 Mn(III)-lhcp(2)가 광환원된다는 사실을 알게 되었다.

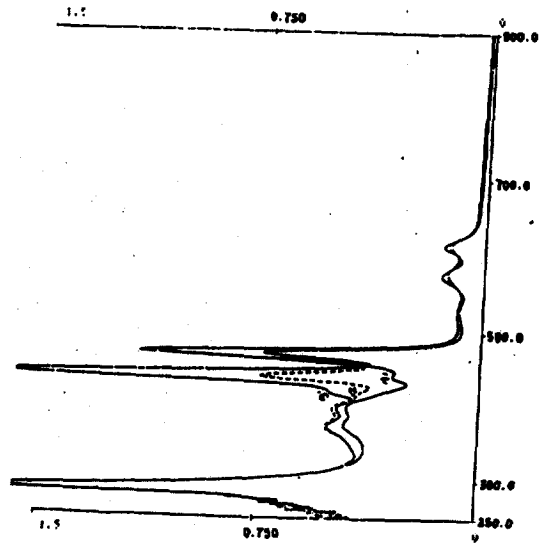
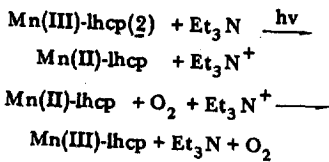


Fig. 10. Photoreduction of Mn(III)-lhcp, 2 in microemulsion.

1. (—): before irradiation.
2. (---): irradiation for 30 sec.
3. (-·-): irradiation for 60 sec.

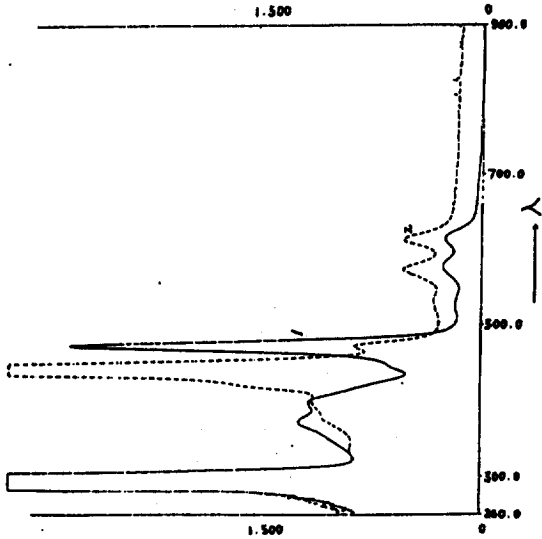


Fig. 11. Reduction of Mn(III)-lhcp. 2 with sodium borohydride.
 1. (—): before reduction.
 2. (- -): after reduction with NaBH₄.

이 광환원된 종에 산소를 도입하니 환원된 종이 원상태로 되돌아가는 사실을 알게 되었다. 이 반응은 환원된 종이 산소에 의해 산화되고 superoxide는 Et₃N⁺을 환원한다고 생각된다. 또한, 광환원된다는 사실을 확인하기 위하여 sodium borohydride로 확인하였던 바 광환원된 것과 같은 UV 흡수 spectra를 얻을 수 있었다.(Fig. 11) 수용성 Mn(III)porphyrin (4)과 지용성 Mn(III)porphyrin (6)도 이와 같은 광반응성이 있었다.

3. 실험

3.1 시약 및 사용기기

시약은 일급 및 특급시약을 사용하였으며, 풀피린 유도체, dodecyl ammonium propionate, hexadecyl viologen은 합성하여 사용하였다. 물은 3차 증류수를 사용하였으며, EDTA는 H₂O-EtOH에 재결정하여 사용하였다.

물질 확인에는 NMR spectrophotometer, Shimadzu사의 digital double beam UV-Vis spectrophotometer (UV-Vis 265A), JASCO-A₃형의

IR-spectroscopy를 사용하였다. 용점 측정은 electron thermal melting point apparatus를 사용하였다.

광반응 조사(irradiation) 장치는 Fig. 12에 나타내었고 광원은 Xe-Lamp를 사용하였다. monochromater는 Shimadzu Bush & Lomb monochromater, Grating 1200, 을 사용하였다.

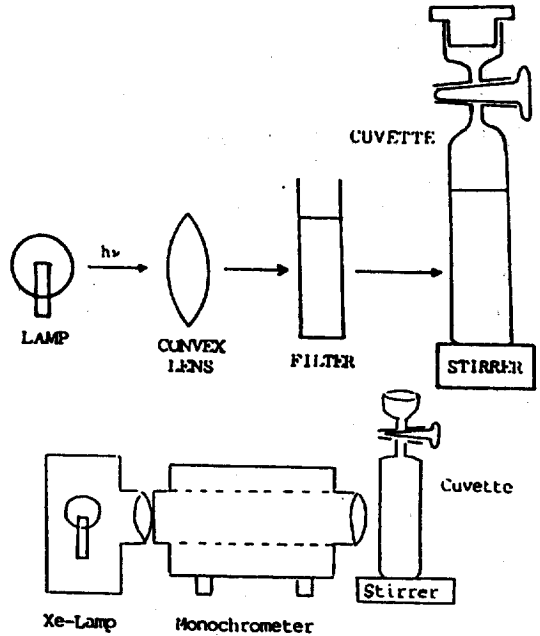
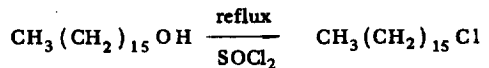


Fig. 12. Photoirradiation system and Monochromatic light system for photoreduction of Mn(III) complexes.

3.2 물질의 합성

1) N, N-dihexadecyl viologen (HV²⁺)의 합성
 등근 플라스크에 cetyl alcohol을 넣은 후 dropping funnel을 사용하여 SOCl₂를 한방울씩 떨어뜨리며 환류시킨다. 약 2시간동안 환류시킨 후 과량의 SOCl₂를 rotatory evaporator로 제거한다. 용매를 완전히 제거한 후 감압증류하여 cetyl chloride를 받아낸다.(1mmHg /149°C)



위에서 합성한 cetry chloride에 2, 2-bipyridine 을 넣고 24시간 환류시킨 후, 용매를 제거하고 에탄올에서 재결정한다. (Fig. 13)

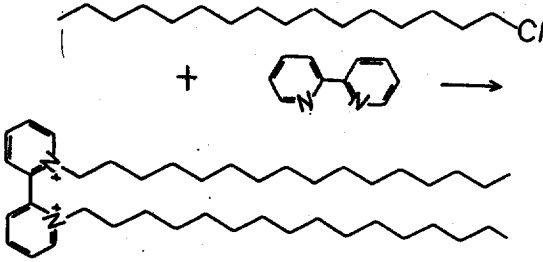
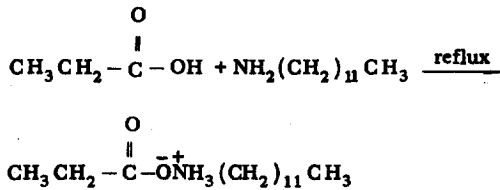


Fig. 13. Synthesis of N,N'-dihexadecyl viologen.

2) dodecyl ammonium propionate (DAP)의 합성.

Acetic acid 10mℓ 와 dodecylamine 10g을 등근 플라스크에 넣어 상온에서 24시간동안 환류시킨다. 반응 후 소량의 ether를 첨가하면 결정이 생성된다. 생성된 결정은 용매를 제거한 후 ether로 씻어준다. 결정을 acetonitrile에서 재결정한다.



3) 5-pentadecyl-10, 15, 20-triphenylporphyrin Mn(III) chloride의 합성

5-pentadecyl-10, 15, 20-triphenylporphyrin 100mg과 manganese acetate 210mg을 DMF에 녹여 30분간 환류하였다. 반응정도는 UV-Vis spectroscopy 흡수 봉우리가 650nm의 흡수 봉우리가 사라지는 것을 보고 알았다. 찬 NaCl 용액을 넣어 초록색의 고체를 여과하였다. 20mℓ의 물로 씻어낸 후 건조하였다. 고체를 에탄올에 녹여 여과한 후 여액에 HC1 용액을 넣어 결정화 하였다. (Fig. 2)

UV-Vis : 374, 479, 587, 625nm in Toluene (Fig. 3).

4) Tetrasodium-meso-tetra (p-sulfophenyl) porphyrin의 합성

Meso-tetraphenylporphyrin 100mg에 진한황산 3mℓ를 등근 플라스크에 넣어 수증기 중탕에서 4~5시간 환류시킨다. 실온으로 냉각시킨 후 용액을 sintered glass filter로 여과하고 용액을 조심스럽게 뭍힌다. 이 뭍은 용액에 CaCO₃를 용액의 색이 자주색이 될때까지 천천히 넣으면서 저어준다. calcium sulfate를 걸러내고 최소량의 뜨거운 물로 씻어준다. 그런 후 잘게 부순 dry ice를 filtrate에 넣어주고 filter한다. filtrate를 약 100mℓ의 적은 부피로 농축시킨다. 필수량의 conc. sodium carbonate를 용액에 넣어 pH가 8~10이 되게한다. calcium carbonate를 제거하고 물로 씻어주면 filtrate와 결합된다. 뜨거운 에탄올(90%)을 적은 양으로 주기적으로 filtrate에 첨가하고 이것을 steam bath에서 더 농축시킨다. 이 포화 용액을 실온으로 냉각시키면 결정화된 porphyrin을 얻을 수 있다.

UV-Vis : 413, 506, 543, 570, 634nm in H₂O (Fig. 6)

NMR : δ6.80, 7.60 in D₂O (Fig. 5).

5) Tetrasodium-meso-tetra (P-sulfophenyl) porphyrin Mn(III) chloride의 합성

위에서 합성한 porphyrin 유도체 100mg과 MnCl₂·4H₂O 100mg을 증류수 50mℓ에 녹여 등근 플라스크에 넣고 24시간 동안 환류시킨다. 용액을 실온으로 냉각한 후 용매를 제거하고 90% 에탄올에서 재결정한다. 반응의 완결여부는 UV-Vis spectra에서 새로운 봉우리 (470nm)가 형성되고 634nm의 흡수봉우리가 사라지는 것을 보고 결정한다. (Fig. 7)

6) meso-tetraphenyl porphyrin Mn(III) chloride의 합성

Reflux condenser를 설치한 등근 플라스크에 porphyrin 유도체 100mg, CHCl₃ 10mℓ, 빙초산 15mℓ, Mn(OAc)₂·4H₂O 85mℓ, NaCl 10mg을 가한 후 6시간 동안 환류하였다. 반응정도는 UV-Vis 흡수로 추적한다. 반응이 완결된 후 용매를 제거하고 생성된 고체는 용매로 ether를 사용하여 soxhlet thimble로써 여러번 추출한다.

Ether를 제거하고 TLC(CH₂Cl₂:ether = 2:1)로 분리하여 화합물을 얻었다. (Fig. 8)

UV-Vis: 416, 514, 548, 591nm in benzene (Fig. 9)

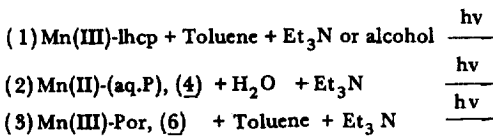
3.3 Mn(III) 착물의 광환원

다음의 반응물을 시험관에 넣고 용액 모양으로 될 때까지 혼합한다. 이 마이크로에멀전을 외계와 차단할 수 있게 제작된 UV-용기에 넣어 Ar 가스로 공기를 제거한다. 이것을 Xe-Lamp(irradiation)로 조사한다.

Table 1.

전자수용체	HV ²⁺ +MV ²⁺	1.9mg
전자공여체	EDTA(0.3M), Alcohol, Amine	0.15mg
광 증 감 제	Mn(III)-Porphyrin 유도체	0.1~0.2mg
계면활성제	DAP	150~200mg
용 매	H ₂ O, Toluene	2.9m l

Table. 1의 물질중에서 toluen(2.9m l)에 EDT-A(0.3M, 0.15m l), HV²⁺(1.9mg), DAP(200mg)을 혼합하여 용액을 만든 후, 빛을 조사하였던 바 산소를 완전히 제거하면 광환원이 일어났다. 그래서 최소한의 상태에서 광환원을 알아보기 위해 여러상태의 용액을 조사한 바 다음의 상태일 때 광환원이 일어나는 것을 알 수 있다.



①~③의 빛에 의한 광환원은 산소가 존재하지 않은 상태에서는 일어나나, 산소가 존재한다든지 Mn(III)-porphyrin 유도체와 H₂O나 toluene만의 혼합용액에서는 산소의 유무에 관계없이 광환원이 일어나지 않는다.

1. M. Calvin, J. Theoret. Biol., 1, 258 (1961).
2. M. Gibbs, Ed. "Structure and Functions of Chloroplast" Springer-Verlag, Berlin, 1971.
3. K. Kalyanasundaram, Chem. Soc. Rev., 7, 453 (1978).
4. N.J. Turro, M. Gratzel an A.M. Braum, Angew. Chem. Int. Ed. Engli, 19, 675 (1980).
5. M. Gratzel, Isr. J. Chem., 18, 3 (1979).
6. Y. Moroi, P.P. Infelta, and M. Gratzel, J. Amer. Chem. Soc., 101, 573 (1979).
7. C.A. Evans and J.R. Bolton, Photochem. Photobiol., 30, 679 (1979).
8. P.A. Brugger, P.P. Infelta, A.M, Braum, and M. Gratzel J. Amer. Chem. Soc., 103, 320 (1981).
9. Y.-T. Park, J. Korean Chem. Soc., 27, 213 (1983).
10. I. Willner, W.E. Ford, J.W. Otvos, and M. Calvin, Nature (London), 280, 823 (1979).
11. M.A. Rogers and J.C. Becker, J. Phys. Chem., 84, 2762 (1980).
12. C.A. Jons, L.E. Weaner and R.A. Mackay, J. Phys. Chem., 84, 1495 (1980).
13. M-P. Pileni, Chem. Phys, Lett., 75, 540 (1980).
14. W.E. Ford, J.W. Otvos, and M. Calvin, Nature (London) 274, 507 (1978).
15. Y. Sudo, and F. Tode, Nature (Lonon), 279, 808 (1979).
16. P.P. Infelta, M. Gratzel, and J.H. Fendler, J. Amer. Chem. Soc., 102, 1479 (1980).
17. T. Nomura, J.R. Escabiperez, J. Sunamoto, and J.H. Fendler, J. Amer. Chem. Soc., 102, 1468 (1980).
18. Y-T, Park and H-W. Kim, Bull, Korean Chem. Soc., 11, 468 (1990).