

Synthesis of Porphyrins linked quinoxaline compound and its anion receiving and spectral properties

김정호, 정재윤

한양대학교 섬유고분자공학과, 기능성 색소화학 연구실

1. 서론

최근들어 정보통신¹⁾, 생명과학분야²⁻³⁾와 전통적인 섬유 및 고분자 분야³⁾등에서 기능성 염료 개발이 널리 이뤄지고 있으며, 특히 heterocyclic system을 가지는 형광색소는 생물학적 활성 물질의 개발과 진단시약의 발전에 있어 관심을 모으고 있다.⁴⁾ 최근들어 강력한 형광특성을 가지는 quinoxaline이 새로운 형광염료로서 대두되고 있고, 그 유도체들의 합성과 광학적특성 그리고 응용 방법등에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.⁵⁻⁷⁾ 이 quinoxaline화합물을 porphyrin에 붙여 다기성을 가지는 화합물로 합성하였다.

quinoxaline화합물이 붙은 porphyrin은 강하게 conjugated되어 450nm 근처에서 absorption을 보이며, 뒤이어 690nm에서 좀더 약한 absorption을 보이게 된다. 모든 porphyrin들은 약 530nm대에서 형광특성을 나타내는데 이는 chemical sensory materials로 이용 될 수 있음을 보여준다.

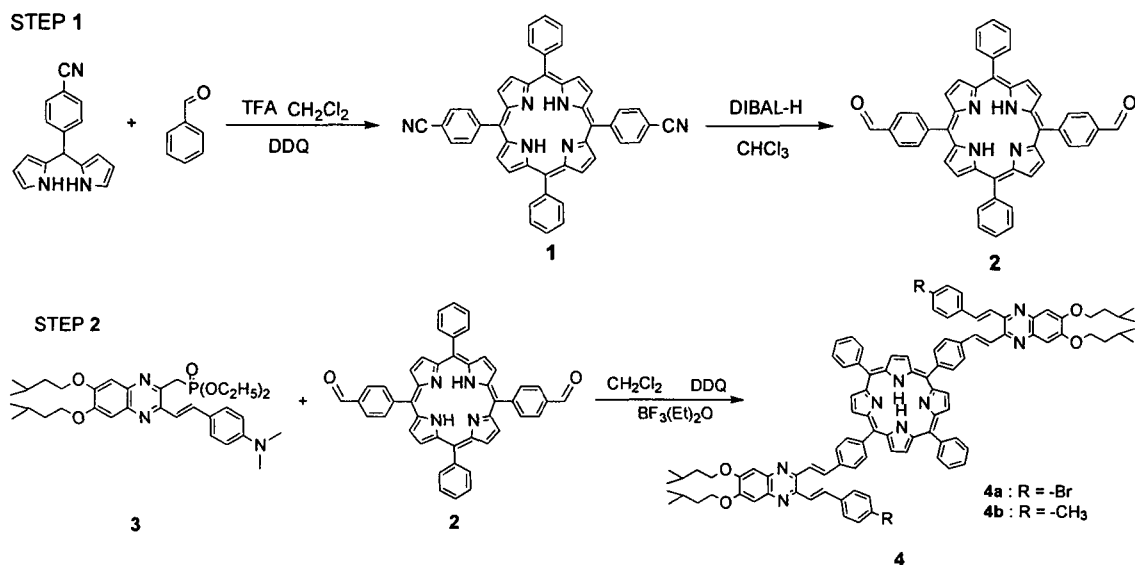
2. 실험

4-cyanophenyl-dipyrrromethane¹¹⁾과 benzaldehyde를 CH₂Cl₂를 용매로 1-neck flask 에 넣고 TFA를 촉매로 넣어준다. 그 후 약 1시간 동안 교반하고, dichlorodicyanobenzoquinone(DDQ)을 room temp.에서 약 2시간 정도 교반 하였다. 이 유기 화합물을 alumina gel에 통과시켜 filter 시켜준 후, 유기 용매는 evaporation 시킨다. 다시 toluene을 용매로 reflux 시켜준 후, dichlorodicyanobenzoquinone(DDQ)를 넣고 교반 하였다. 다시 CH₂Cl₂를 용매로 alumina gel에 통과시켜 filter 시켜준 후 evaporation 시키면 보라색의 결정이 생성되었다.

(10,20-Diphenyl-5,15-bis(4-cyanophenyl)porphyrin(1)) 이 화합물을 DIBAL-H와 함께 reflux 시킨후, saturated NH₄Cl로 quenching 시킨 후, 물을 가지고 washing 시켜준다. 남은 수분을 제거하기 위해 MgSO₄로 건조한후, evaporation시키면, 보라색의 결정을 얻을 수 있다.

(10,20-Diphenyl-5,15-bis(4-formylphenyl)porphyrin(2))¹²⁻¹³⁾이과정은 scheme 1.에 나타내었고, 이렇게 얻은 유기 화합물에 ([3-[2-(4-Dimethylamino-phenyl)-vinyl]-6,7-bis-(3-methyl-butoxy)-quinoxalin-2-ylmethyl]-phosphonic acid diethyl ester(3)) 과 합성하여 (5,15-Bis-(4-{2-[3-[2-(4-bromo-phenyl)-vinyl]-6,7-bis-(3-methyl-butoxy)-quinoxalin-2-y

l]-vinyl)-phenyl)-10,20-diphenyl-porphyrine(4a))을 합성하였다. 같은 방법으로 5,15-Bis-(4-{2-[6,7-bis-(3-methyl-butoxy)-3-(2-p-tolyl-vinyl)-quinoxalin-2-yl]-vinyl)-phenyl)-10,20-diphenyl-porphyrine(4b)를 합성하였다.



Scheme 1. Synthesis of Porphyrins linked quinoxaline

참고문헌

1. Hunger, K., *Industrial Dyes*, WILEY-VCH verlag Gmbh & Co. KGaA, Weiheim, 2003, 543-576
2. Kessler, M. A., Wolfbeis, O. S., *Spectrochimica Acta Part A ; Molecular and Biomolecular spectroscopy Section*. 1991, 47, 187-192
3. Hunger, K., *Industrial Dyes*, WILEY-VCH verlag Gmbh & Co. KGaA, Weiheim ,2003 576-581
4. Christie RM. *Review of progress if coloration* 23:1(1993)
5. Rangnekar, D.W., Tagdiwala, P.V., *Dyes and pigments*, 1986, 7, 445-455
6. Phadke, R.C., Rangnekar, D.W. *Dyes and pigments*, 1989, 10, 159-164
7. Rangnekar, D. W., Sonawane, N. D., Sabnis, R. W., *Journal of heterocyclic chemistry*, 1998, 35, 1353-1356
8. N. Saito, T. Yamamoto, *Synth. Met.*, 69, 539(1995)
9. B. H. Lee, J. Y. Jaung, J. Cho, K. J. Yoon, *Polymer Bulletin*, 2003, 50, 9-16
10. T. Yamamoto, K. Sugiyama, T. Kushida, T Inoue, T. Kanbara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 3930
11. C. H. Lee.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron*, 1994, 50, 39, 11427-11440
12. Fredrik C. Krebs, Ole Hagemann, and Holger Spanggaard, *J. Org. Chem.* 2003, 68, 2463-2466
13. Rao. P. D.; Dhanalekshmi, s.; Littler, B. J.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem* 2000, 65, 7323-7344