

Polystyrene Beads에 결합시킨 광증감제 α -Diketone의 합성과 1,3-Dimethylthymine의 광산화반응

윤종엽* · 용대운* · 장순재 · 한보섭

*한정화학, 아주 대학교 화학과

(1993년 1월 28일 접수)

Synthesis of α -Diketone Sensitizer Bound on the Polystyrene Beads and Photooxidation of 1,3-Dimethylthymine

Chong Hyub Yoon*, Dae Woon Yong*, Soon Jai Chang, and Bo Sup Hahn

*Han Jung chemical Co, Ansan 452-020

Department of Chemistry, Ajou University, Suwon 441-749, Korea

(Received January 28, 1993)

요약 : 고분자에 결합시킨 α -diketone, 4-(1,2-dioxo-2-phenylethyl)polystyrene과 4-(1,2-dioxopropyl)polystyrene을 합성하고, 이것들을 증감제로 사용하여 산소 존재 하에서 1,3-dimethylthymine을 광산화 시킨 다음 얻어진 불안정한 광산화물을 친핵성 시약으로 처리하여 입체 및 위치 특이성을 지닌 5-hydroxy-6-substituted dihydro-1,3-dimethylthymine을 얻었다. 반응 후 회수한 증감제는 분자상 benzil을 사용한 경우와는 달리 다섯 번은 더 사용할 수 있었다.

Abstract : Polystyrene beads bound α -diketones, 4-(1,2-dioxo-2-phenylethyl)polystyrene and 4-(1,2-dioxopropyl)polystyrene were synthesized. Photolysis of oxygen saturated solution of 1,3-dimethylthymine in the presence of the insoluble polymer bound α -diketone and subsequent treatment of the unstable intermediate with nucleophiles produced stereo- and regio-specific 5-hydroxy-6-substituted dihydro-1,3-dimethylthymine derivatives. High recovery of polymer-bound benzil after photooxygenation showed it was significantly more stable toward bleaching than the free α -diketones and could be reused at least five times.

서론

유기화합물의 산화반응에서 뿐만 아니라 박테리오파제의 불활성화, 효소와 핵산의 파괴, 지질의 과산화화, 단백질의 변질을 유발하는 등의 작용으로 생물계에서의 돌연 변이와 노쇠현상의 주된 원인인자

라는 관점에서 활성화 산소에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹

활성화 산소 중에서 그 반응성이 특이하여 주목을 끌고 있는 단일항 산소는 오존의 광분해,² 방전에 의한 산소의 분해³와 같이 물리적인 수단으로 발생시키는 방법과 아염소산-과산화수소 혼합용액에서의

발생,⁴ 오존화물의 분해,⁵ 엔도과산화물의 분해,⁶ 크롬산칼륨의 물분해⁷반응 등 화학적 발생방법이 알려져 있으나, 물리적인 기체상방법으로 얻어지는 단일항 산소는 흔히 그 농도가 너무 적어서($\leq 10^{-5}M$) 산화반응에 직접 이용하기가 불편하고, 화학적 수단으로 얻어지는 단일항 산소에는 복잡한 부반응의 수반에서 얻어지는 불순물의 함유로 순수한 단일항 산소를 얻기가 어렵다는 단점이 있다. 따라서 단일항 산소 발생방법으로 가장 널리 사용되고 있는 염료 증감제를 이용하는 산소의 광반응도 1) 광산화반응을 시킨 다음 반응물에서 염료 증감제를 제거해야 한다는 번거로움, 2) 대부분의 증감제 염료가 유기용매에 쉽게 녹지 않으며, 3) 용매의 성질, 반응온도, 그리고 증감제의 농도에 따른 광증감제 염료자체의 이량화와 응고현상의 야기로 인한 광증감제 작용 감소 등의 결점을 안고 있다.⁸ 이와 같은 단점들을 보완 수정할 수 있을 것으로 예측되는 한가지 수단으로는 고분자 받침대에 광증감제를 결합시킨 증감제를 이용하는 광산화반응이 고려된다. 고분자에 결합한 기능기를 이용하는 유기화학 반응에서는 그 반응성이 고분자의 특이성으로 인해 저분자의 반응에서 보다 여러가지 이점을 갖게된다. 예컨대 고분자의 영역에 의해 야기되는 정전기적결합, 수소결합, 수소결합, 전하이동으로 인한 고분자에 결합시킨 기능기와 반응물질과의 상호작용 증가, 인접효과에 의한 반응촉진, 다중기능기에 의한 반응촉진, 입체구조에 따른 반응촉진 또는 억제를 하는 선택성 등이다. 또한 불균일상에서 반응시킬 수 있고 생성물을 단순히 걸러냄으로써 분리가 가능하다는 점, 반응 후 고분자에 결합시킨 기능기의 회수 및 재생이 용이하다는 장점이 있다.

Benzil이나 biacetyl 등 α -diketone을 증감제로 사용하는 여러 가지 올레핀의 산소에 의한 광산화반응에서는 종래의 단일항 산소에 의한 광산화반응과는 달리 에폭시화 물이 주생성물로 얻어지고 있음을 Bartlett⁹ 등이 보고하고 있으며, 이는 Gollnick¹⁰ 등이 $n \rightarrow \pi^*$ 증감제들도 단일항 산소를 발생한다는 보고와 다르며, $n \rightarrow \pi^*$ 삼중항 증감제를 이용하는 광산

화반응은 그 양상이 간단하지 않고 benzophenone을 증감제로 사용한 2-propanol의 광산화반응에서는 자유라디칼 메카니즘에 따른 산화과정이라는 보고¹¹가 있다. DNA의 방사선 및 UV광에 의한 손상은 purine염기보다 pyrimidine염기성분의 산화에서 유래되는 것으로 보고되어 있으며^{16,17,18} 손상기구를 설명하기 위한 첫 단계는 정확한 산화물의 규명이 요구되고 그것을 바탕으로 반응기구의 해석이 가능할 것이다. 이 연구에서는 우선 polystyrene beads(styrene and divinylbenzene 2%의 공중합체)에 α -diketone을 결합하여 얻은 증감제를 이용하여 DNA의 염기성분인 thymine의 유도체인 1,3-dimethylthymine의 광산화반응을 시도하고, 반응생성물의 확인을 위해 5-bromo-6-hydroxydihydro-1,3-dimethylthymine을 염기로 처리하여 얻어지는 pyrimidine epoxide의 친핵성반응과 비교 검토하였다.

실 험

기기 및 시약. 녹는점은 수정하지 하지 않았으며 모세관을 사용하여 측정하였다.

¹H-NMR spectra는 Varian T-60A로 측정하였고, 내부표준물질로는 TMS를 사용했으며 chemical shift는 δ 로 표시하였다. IR spectra는 Perkin-Elmer 283 B와 Unicam SP 1000을 사용하여 측정하였고 cm^{-1} 으로 표시하였다. TLC는 Merck사 제품인 silica gel PF₂₅₄(7730)와 silica gel 60F₂₅₄ 플라스틱 판지를 사용하였으며, 용매로는 chloroform-acetonitrile(7:3)과 n-butanol-H₂O(86:14)를 사용했다. 광화학 장치로는 General Electric gemicidal lamp를 사용하였으며, 광화학반응은 산소기류 하에서 석영관을 사용하여 실시하였고 filter는 사용하지 않았다. 원소분석은 한국화학 연구소에 의뢰하였다. bio-beads(styrene과 divinylbenzene 2%의 공중합체)는 Bio Rad Laboratories에서 입수하여 사용하였다.

4-(2-Hydroxy-2-phenylethanonyl)polystyrene의 합성. Bio-beads(1.7 g, 16.3 mmole)와 phenylglyoxal(22.5 g, 18.6 mmole)을 nitroben-

zene(30 ml) 용매 속에서 20~40°C로 유지하면서 30분에 걸쳐 무수AlCl₃(4.2 g, 31.5 mmole)를 첨가한 다음 60~80°C에서 10시간 반응시켰다. 반응물을 염화수소에 포화시킨 methanol에 넣고 잘 저어준 다음 걸러낸 beads를 증류수, methanol, dioxane 순으로 계속 씻어 주고 다시 soxhlet로 12시간 씻어 갈색의 benzoin을 얻었다.

[수득량 : 2.12 g]

IR(KBr) : 1670 cm⁻¹(ν_{C=O})

4-(1,2-Dioxo-2-phenylethyl)polystyrene의 합성. Acetonitrile(20 ml)에 triphenylphosphine(0.79 g, 2.5 mmole)을 녹여 용액 색깔이 오렌지 빛으로 될 때까지 Br₂를 넣은 후, benzoin(0.5 g, 2.09 mmole)을 첨가하여 실온에서 14시간 반응시켰다. 반응물을 걸러낸 beads를 ether, methanol 순으로 세척하여 갈색의 benzil을 얻었다.

[수득량 : 0.47 g, 산소원소의 이론치 4.24 mEq/g, 원소분석 결과 2.58 mEq/g, 전환율 : 61%]

IR(KBr) : 1700, 1650 cm⁻¹(ν_{C=O})

4-(1,2-Dioxopropyl)polystyrene의 합성. 4-Bromopolystyrene bead(2 g)을 toluene(40 ml)에 넣고 질소기류 하에서 1.6 M의 n-BuLi(14.8 ml)을 첨가하여 잘 저어주면서 60°C에서 3시간 반응시킨 후, 반응물을 실온까지 냉각시키고 질소기류 하에 여과하여 얻은 beads를 toluene, THF로 씻어주었다. 이렇게 얻은 beads를 THF 용매 속에서 새로이 합성하여 증류한 pyruvyl chloride(1.5 ml)와 12시간 반응시켜 걸러낸 beads를 THF로 세척하여 α-methyl-β-phenyl diketone을 얻었다.

[수득량 : 1.82 g, 산소원소의 이론치 5.76 mEq/g, 원소분석 결과 3.82 mEq/g, 전환율 : 66%]

IR(KBr) : 1780, 1725 cm⁻¹(ν_{C=O})

유리 Benzil을 사용한 1,3-dimethylthymine의 광산화반응. CH₂Cl₂(40 ml)에 녹인 당량의 benzil(420 mg, 2 mmole)과 1,3-dimethylthymine(310 mg, 2 mmole)용액을 0°C로 냉각시킨 다음 황산에 통과시켜 건조시킨 산소를 포화시키면서, BLB lamp(주로 313 nm광)로 2시간 조사하였다. 이 때

얻어진 광산화물을 분리하지 않고 다음과 같이 처리하였다.

물 : 물(1 ml)을 가해 상온에서 1시간 저어준 후 용매를 날려보내고 남은 찌꺼기를 TLC(silica gel)로 분리하여 cis-5,6-dihydroxy-dihydro-1,3-dimethylthymine(224 mg, 60%)과 5-methyl-5-hydroxybarbituric acid(37 mg, 10%)를 얻었다.

5-methyl-5-hydroxybarbituric acid ; mp : 88~90°C(lit, 89~90°C).³⁰

cis-5,6-dihydroxydihydro-1,3-dimethylthymine ; gummy. IR(neat) : 1710, 1660(C=O), 1075, 1053 cm⁻¹(C-O). NMR(CDCl₃) : 1.23(3H, 5-CH₃), 2.95(3H, 1-CH₃), 3.00(3H, 3-CH₃), 4.47(1H, 6-H) 5.57(1H, 5-OH), 6.52(1H, 6-OH)

식초산 : 식초산(0.5 ml)을 광산화반응 용액에 가하고 상온에서 1시간 저어준 다음, 용매를 날려 보내고 남은 찌꺼기를 TLC(silica gel)로 분리하여 5-hydroxy-5-acetyloxydihydro-1,3-dimethylthymine(275 mg, 60%)을 얻었다.

Ethanethiol : Ethanethiol(0.5 ml)을 광산화반응 용액에 가해 상온에서 1시간 저어준 다음, 용매를 날려보내고 남은 찌꺼기를 TLC(silica gel)로 분리하여 5-hydroxy-6-ethylthiodihydro-1,3-dimethylthymine(379 mg, 80%)을 얻었다.

viscous liquid, NMR(CDCl₃) : 81.25(3H, t, J = 7.0 Hz), 1.50(3H, s), 2.67(2H, q, J = 7.0 Hz), 3.10(3H, s), 3.15(3H, s), 4.20(1H, s), 6.00(1H, bd)

Thiophenol : 광산화반응 용액에 thiophenol(0.5 ml)을 가하고 상온에서 1시간 저어준 다음, 용매를 날려보내고 남은 찌꺼기를 TLC(silica gel)로 분리하여 5-hydroxy-6-phenylthiodihydro-1,3-dimethylthymine(446 mg, 80%)을 얻었다.

mp : 133~135°C(lit, 136°C),¹⁶ NMR(CDCl₃) : 81.50(3H, s), 2.85(3H, s), 3.02(3H, s), 3.70(1H, bd), 4.45(1H, s), 7.29(5H, m)

고분자에 결합한 benzil을 사용한 1,3-dimethylthymine의 광산화반응. 고분자에 결합시킨 benzil(1 g)과 1,3-dimethylthymine(154 mg, 1 mmole)을 CH_2Cl_2 (10 ml)속에서 잘 저어주면서 0°C에서 황산에 통과시킨 산소를 계속 포화시키고, BLB lamp로 2시간 조사하였다. 반응액을 걸르고 거른 용액을 네 등분으로 나눈 다음 그 각각에 물, 식초산, ethanethiol, thiophenol을 0.2 ml씩 가하고 상온에서 1시간 저어준 다음, 유리 benzil을 사용한 광산화반응에서 얻은 표준 물질과 같이 TLC(silica gel)에 올려 cis-5,6-dihydroxydihydro-1,3-dimethylthymine($R_f=0.55$), 5-hydroxy-6-ethylthiodihydro-1,3-dimethylthymine($R_f=0.73$) 및 5-hydroxy-6-phenylthiodihydro-1,3-dimethylthymine($R_f=0.48$)을 확인할 수 있었다. 걸러낸 고분자에 결합시킨 benzil을 다시 사용하여 같은 반응을 다섯 번 반복하여도 거의 같은 결과를 얻었으나 생성물의 수량은 점차 감소하였으며 정량적인 양적 관계는 추적하지 않았다.

5-Bromo-6-hydroxydihydro-1,3-dimethylthymine과 염기와의 반응.

a) 5-Bromo-6-hydroxydihydro-1,3-dimethylthymine(0.75 g, 3 mmole)을 THF(60 ml)에 녹이고 H_2O (3 ml)를 첨가한 다음, 질소기류 하에서 triethylamine(0.42 ml, 3 mmole)을 넣고 실온에서 24시간 반응시켰다. 반응액을 농축시켜 용매를 제거한 다음 다시 THF(10 ml)를 넣고 반응물을 녹여 녹지 않은 triethylamine salt를 제거한 후 TLC(silica gel)로 분리하여 점착상태의 cis-glycol을 얻었다.

[수득량 : 0.46 g(82%)]

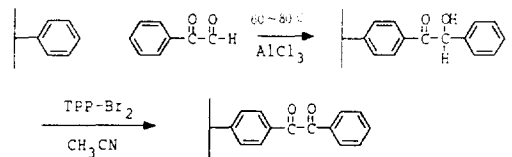
b) 5-Bromo-6-hydroxydihydro-1,3-dimethylthymine(0.75 g, 3 mmole)을 methanol(60 ml)에 녹이고 질소기류 하에 triethylamine(0.42 ml, 3 mmole)을 첨가하여 실온에서 24시간 반응시킨 후, cis-5,6-dihydroxydihydro-1,3-dimethylthymine의 합성과정에서와 같이 처리하고 TLC(silica gel)로 분리하여 점착상태의 cis와 trans 혼합물인 5-hydroxy-6-methoxydihydro-1,3-dimethylthymine을 얻었으며, 혼합물의 분리는 시도하지 않았다.

[수득량 : 0.48 g(78%)], IR(neat) : 1720, 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 1180, 1135, 1070, 985($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1}

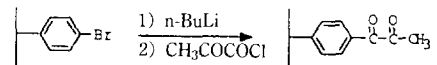
NMR(CDCl_3) : δ 1.4(3H, s, 5- CH_3), 3.1(6H, 2s, 1-and 3- CH_3), 3.4(3H, s, 6-O CH_3), 4.1(1H, s, 6-H)

결과 및 고찰

고분자에 결합된 α -diketone 증감제의 합성. Bio Rad beads(styrene과 2% DVB copolymer)를 무수 AlCl_3 를 촉매로 nitrobenzene용매 속에서 phenylglyoxal과 반응시켜 얻은 benzoin을 acetonitrile 용매 속에서 triphenylphosphine과 Br_2 의 혼합물로 산화시켜 benzil을 얻었다.



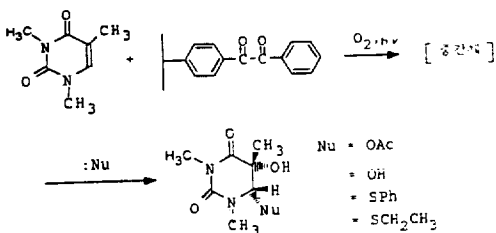
Styrene beads와 FeCl_3 을 섞은 CCl_4 용액을 Br_2 - CCl_4 혼합용액으로 처리하여 얻은 bromo화 beads를 α, β -dimethyldiketone의 합성과정에서와 같이 n-BuLi로 처리한 다음 pyruvyl chloride와 반응시켜 α -methyl- β -phenyldiketone을 얻었다.



광산화반응. 고분자에 결합된 benzil과 1,3-dimethylthymine을 CH_2Cl_2 속에서 저어주면서, 건조시킨 산소기류 하에 0°C에서 313 nm광을 조사하였다. 반응물질을 30분마다 소량씩 취하여 고분자에 결합된 benzil을 걸러내고 UV와 TLC로 확인한 결과 약 24시간 후에 반응물질이 전부 소모되었음을 알 수 있었다. 반응물을 네 등분으로 나누어 그 각각에 친핵성 시약으로 H_2O , HOAc, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ 을 첨가하고 약 30분 간 저어준 다음, 고분자에 결

합된 benzil을 걸러내고 TLC상에서 표준물질과 Rf치를 비교, cis-5,6-dihydroxydihydro-1,3-dimethylthymine, cis-5-hydroxy-6-acetyloxydihydro-1,3-dimethylthymine, 5-hydroxy-6-ethylthiodihydro-1,3-dimethylthymine 및 5-hydroxy-6-phenylthiodihydro-1,3-dimethylthymine의 생성을 확인하였다.

α -Diketone증감제를 이용한 1,3-dimethylthymine의 광산화반응에서는 우선 pyrimidine epoxide가 얻어지고, 이 epoxide가 여러가지 친핵성 시약에 의한 고리열림반응으로 5,6-dihydro-thymine유도체들이 얻어짐을 추정할 수 있었다.



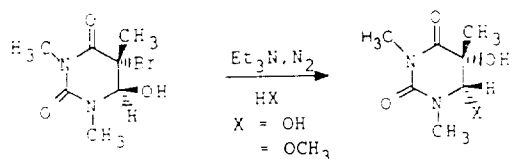
또한 걸러낸 고분자에 결합된 benzil을 H₂O, MeOH, THF순으로 씻어준 다음 건조시켜 또 다른 광산화반응을 시도하였으며 생성물의 수량은 다소 감소하였으나 적어도 5회까지 사용해도 거의 그 분해를 IR상에서는 감지할 수 없었다. 정량적인 분해 과정을 추적하지는 않았으나 같은 조건에서 유리 benzil은 한번의 광산화반응에서 완전히 소멸되었다.

Benzil을 증감제로 사용한 1,3-dimethylthymine의 광산화반응.¹⁶ 당량의 benzil과 1,3-dimethylthymine을 CH₂Cl₂에 녹인 용액에 건조된 산소를 통과시키면서 0°C에서 313 nm광을 2시간 동안 조사하였다. 반응 후 소량의 물을 넣어 잘 저어준 다음, 용매를 날려보내고 남은 찌꺼기를 TLC(silica gel)로 분리하여 cis-5,6-dihydroxydihydro-1,3-dimethylthymine(60%)와 5-methyl-5-hydroxybabituric acid(10%)을 얻었다. 그러나 trans-5,6-dihydroxydihydro-1,3-dimethylthymine은 얻지 못했다.¹⁷ Benzil은 완전히 분해되어 TLC에서 확인할 수 없었다.

또한 광산화반응을 시킨 다음 반응액을 네 등분으로 나누고 그 각각에 친핵성 시약으로 식초산, CH₃CH₂SH, C₆H₅SH을 첨가하여 6-acetyloxy, 6-ethanethio 및 6-phenylthio로 치환된 5-hydroxydihydro-1,3-dimethylthymine을 각각 60%, 80% 및 80%의 수율로 얻었다.

5-Bromo-6-hydroxydihydro-1,3-dimethylthymine과 염기와의 반응. Ryang과 Wang¹⁸은 5-bromo-6-hydroxydihydro-1,3-dimethylthymine을 질소기류 하에서(CH₃CH₂)₃N과 처리한 다음 H₂¹⁸O을 반응시켜 이 반응의 중간체가 pyrimidine epoxide임을 증명하고 있다. 따라서 1,3-dimethylthymine의 광산화반응에서 얻어지는 표준생성물을 얻기 위해 당량의 5-bromo-6-hydroxy-dihydro-1,3-dimethylthymine과 (CH₃CH₂)₃N을 물을 함유하는 THF(1 : 20)속에서 질소기류 하에 24시간 반응시켜 5,6-dihydroxydihydro-1,3-dimethylthymine(glycol)을 정량적으로 얻었으며, 이 때 cis/trans 비율은 1 : 4이었다.

또한 용매로서 MeOH를 사용하는 경우 cis/trans 비율이 거의 같은 6-methoxy-5-hydroxydihydro-1,3-dimethylthymine이 얻어졌다. 친핵성 시약으로는 ethanethiol과 thiophenol을 사용하는 경우 6-ethylthio- 또는 6-phenylthio-5-hydroxydihydro-1,3-dimethylthymine을 기대했으나 목적물을 얻을 수 없었으며(1,3-dimethylthymine이 얻어짐), 산 염기 속에서 연성염기인 CH₃CH₂SH와 C₆H₅SH가 친핵성 시약으로서의 경합을 하거나 일단 얻어진 생성물이 반응 후 처리과정에서 사용한 약산에 의해 제거반응을 일으키는 것 같으나 반응과정을 더 이상 규명하지 않았다.



논 의

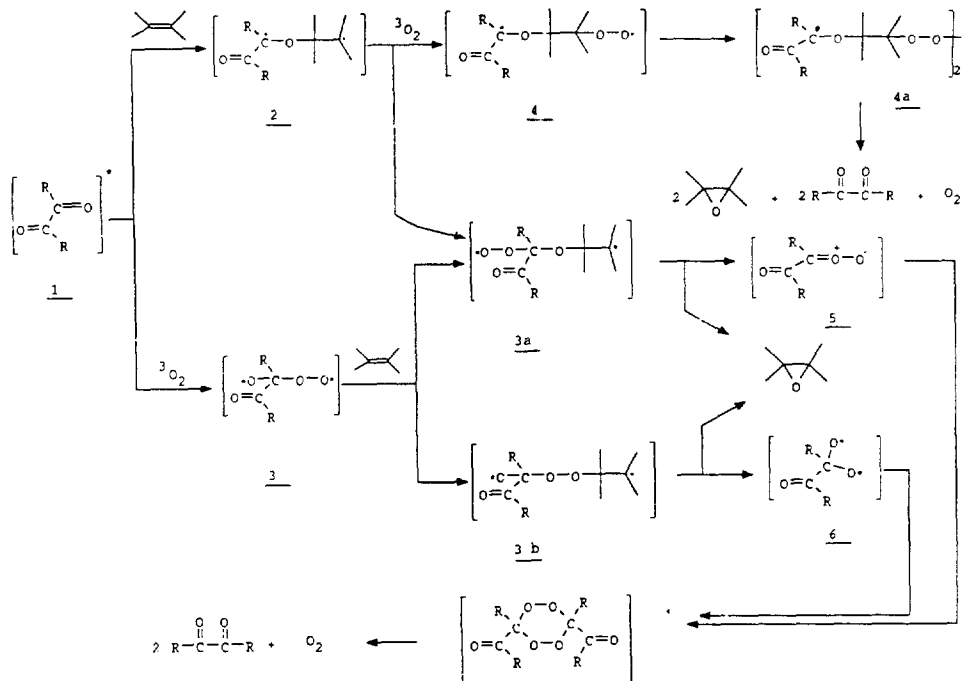
일반적으로 염료-중감제를 이용하는 간단한 올레핀들의 광산화반응에서 얻어지는 생성물들은 단일항 산소의 "ene"반응에서 유래되는 allylhydroperoxide 또는 "Diels-Alder" 반응을 거쳐서 얻어지는 dioxetane이 주가 된다. 그러나 단일항 산소의 반응이 중감제의 성질과 농도,¹⁹ 용매,^{19,20} 올레핀,²¹ 첨가물²⁰과 사용한 파장²⁰에 따라 "ene 또는 dioxetane"반응이 광-에폭시화반응과 경쟁된다는 보고가 있다.

Bartlett 등은 광중감제를 이용하는 에폭시화반응에서 가장 좋은 중감제가 α -diketone이며, 이 경우에는 단일항 산소에 의한 메카니즘이 작용하는 것이 아니며, 부반응으로서 상당량의 중감제가 파괴됨을 보고하고 있다.⁹ 즉 중감제가 biacetyl인 경우, 분해속도가 매우 빠르나 에폭시화물의 생성과는 정량관계가 성립하지 않으며,⁹ benzil을 이용한 propylene의 광산화반응에서는 중감제가 분해되지 않는다는 상반된 보고가 있다.²¹

Benzil 자체는 벤젠용액 속에서 광산화를 받아 phenylbenzoate, biphenyl 및 벤조산을 형성함이 알려져 있으나²² 올레핀의 존재 하에서는 그 분해속도가 매우 느리고 적어도 몇번 회전되는 것으로 간주된다.⁹ 본 연구에서 유리 benzil은 완전히 분해되었음을 알 수 있었으나 고분자에 결합시킨 benzil은 적어도 다섯 번은 회전시킬 수 있음을 알 수 있었다.

α -diketone을 이용하는 에폭시화에서는 삼중항의 들뜬 α -diketone과 삼중항 산소 또는 바닥상태의 올레핀이 우선 biradical을 형성하는 반응을 가정할 수 있으며, 삼중항 α -diketone이 산소 또는 올레핀과 작용하느냐에 따라 중간체인 **2** 또는 **3**를 형성하게 되고, 이들 중간체가 분해 혹은 전이하면서 에폭시화물을 만드는 과정을 예측할 수 있다.

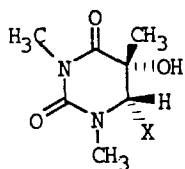
즉 **3**에서 에폭시화물을 만드는 경우는 올레핀을 부가한 **3a**를 거쳐 에폭시화물의 산소가 중감제에서 유리되면서 에폭시화물을 형성하고 중감제가 비대칭 Criegee형 carbonyl oxide(**5**)을 이룬 다음 이량화 되었다가 이 이량화물의 분해로 중감제가 재생



되는 과정이며, 또한 **3b**를 거쳐 에폭시화물의 산소가 과산화 부분에서 유래되고 증감제가 대칭성 carbonyl oxide(**6**)²³을 거쳐 이량화된 다음 증감제를 재생하는 것으로 간주된다. 중간체 **2**는 삼중항 산소와 반응하여 **3a**와 **4**를 이룬 다음 **4**에서 peroxybiradical(**4a**)²⁴을 거쳐 자동산화반응의 연쇄반응과 유사하게 이 분자 종식반응을 통해 에폭시화물을 형성하는 것으로 예상된다.

본 실험에서는 광산화반응 후 고분자에 결합된 benzil의 분해량을 IR 스펙트럼상에서의 폭넓은 C=O 피크의 출현으로 인해 정확히 측정할 수 없었고 광산화반응 생성물인 pyrimidine epoxide의 불안정성으로 인해 양적관계의 측정이 불가능하여 정확한 반응 기구의 규명을 시도할 수는 없었으나 위에서 가정한 바와같이 들뜬상태의 α -diketone에 삼중항 산소가 쉽게 추가되어 형성되는 acylperoxy 또는 aroylperoxy radical이 탄소-탄소 이중결합에 활성화 산소를 증여함으로써 에폭시화가 이루어지는 것으로 실험결과를 설명할 수 있다.

광산화반응 생성물과 친핵성 시약의 반응. α -Diketone의 광산화반응에서 얻어진 1,3-dimethylthymine의 에폭시화물의 불안정성으로 인해 분리할 수 없으므로 친핵성 시약으로 포착하는 수단을 이용했다. 사용한 친핵성 시약으로는 H₂O, CH₃COOH, CH₃CH₂SH 및 C₆H₅SH이었으며, 어느 경우를 막론하고 예측한 trans 고리열립 반응 생성물이 아닌 cis 부가물이 압도적이었다. 또한 pyrimidine 고리의 6 위치에 친핵성 시약이 부가되는 위치 특이성을 보여 주었다.



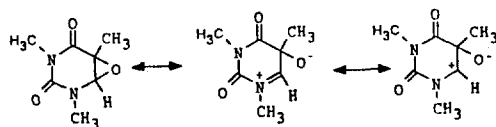
입체 특이성을 보인 cis 화합물의 형성은 S_N2 메카니즘에 의한 trans 화합물의 생성과 일치하지 않고 있다. pyrimidine의 방사선 조사에 의한 diol형성에

서도 cis형이 압도적으로 생성되며, 또한 H₂O₂ 존재하의 pyrimidine 광산화반응에서도 같은 결과를 얻고 있다.^{17,26}

1-Arylcyclohexene산화물의 산-촉매가수분해에서 cis diol을 형성하는 전이상태가 보다 높은 carbocation 성질을 갖고 있으며,²⁷ 전기음성도가 큰 치환기를 갖는 계에서는 gauche형태가 trans형태보다 안전하다는(gauche효과) 보고가 있다.²⁸

따라서 pyrimidine epoxide의 고리분해반응에서도 pyrimidine epoxide의 공명체인 안정화된 α -양이온 중간체가 보다 긴 수명을 가지고 있을 것이며, 에너지적으로 합당한 방향에서 친핵성 시약이 공격하여 cis부가물을 형성했을 것으로 짐작이 된다.

이 시스템에서 gauche작용은 metanol용매 속에서 uracil에 CF₃OF/CCl₃F를 부가시키는 반응에서 cis-5-fluoro-6-methoxyuracil이 얻어지는 과정에서 Brown 등이 제안한 메카니즘²⁹과 잘 일치하고 있다.



결론

Styrene과 divinylbenzene(2%)의 공중합체로부터 4-(1,2-dioxo-2-phenylethyl)polystyrene과 4-(1,2-dioxopropyl)polystyrene의 α -diketone을 합성하였다.

4-(1,2-dioxo-2-phenylethyl)polystyrene을 증감제로 하여 1,3-dimethylthymine의 광산화반응을 시키고 친핵성 시약 즉 H₂O, HOAc, CH₃CH₂SH, C₆H₅SH로 불안정한 광산화물인 pyrimidine epoxide를 포착하여 입체 및 위치 특이성을 지닌 cis형 부가 생성물들을 얻었다. 또한 benzil 자체를 증감제로 하는 1,3-dimethylthymine의 광산화반응에서도 같은 결과를 얻었다. 유리 benzil을 증감제로 사용한 광산화

와는 달리 고분자에 결합시킨 α -diketone의 증감제는 적어도 다섯 번 더 회전시켜 사용할 수 있었다.

부 기 : 이 연구는 문교부 기초과학 연구비의 지원으로 수행한 것이며 해당 연구기관에 사의를 표하는 바이며 윤종엽의 석사 학위 논문 일부를 발췌한 것이다.

참 고 문 헌

1. S. A. Bezman, P. A. Burtis, *Photochem. Photobiol.*, **28**, 325 (1978); K. Gollnick, *Resear.*, 328 (1974); C. S. Foote in "Free Radicals in Biology" Vol., Ed., Acad. Press, N. Y. N. Y., 1976.
2. J. A. Nonxon, *Can. J. Phys.*, **39**, 1110 (1961).
3. I. T. N. Jones and R. P. Wayne, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3617 (1969).
4. A. U. Khan and M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2105 (1963); **40**, 605 (1964); C. S. Foote and S. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3879 (1964).
5. R. W. Murray and M. L. Kaplan, *ibid.*, **90**, 537 (1968).
6. W. H. Wasserman and J. R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3073 (1967).
7. J. W. Peters, J. N. Pitts, Jr., I. Rosenthal, and H. Fuhr, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4348 (1972).
8. R. W. Chambers and D. S. Kearns, *Photochem. Photobiol.*, **10**, 215 (1969).
9. N. S. Shimizu and P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4193 (1976).
10. K. Gollnick, T. Franken, G. Schade, and G. Dorhofer, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **171**, 89 (1963).
11. G. O. Schenck, H. D. Becker, K. H. Schulte-Elte, and C. H. Kranch, *Chem. Ber.*, **96**, 509 (1963).
12. T. L. Ho, *Synthesis*, 697 (1972).
13. J. Lieto, D. Milstein, R. L. Albright, J. V. Minkiewicz, and B. C. Gates, *Chemtech.*, **46** (1983).
14. H. C. J. Ottenheun and J. H. M. de Man, *Synthesis.*, 163 (1975).
15. J. M. J. Frechet and K. E. Hazue, *Macromolecules.*, **8**, 130 (1975); M. J. Farral and J. M. J. Frechet, *J. Org. Chem.*, **41**, 3877 (1976).
16. H.-S. Ryang and S. Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1302 (1978).
17. B. S. Hahn and S. Y. Wang, *Biochem. Biophys. Res. Commu.*, **77**, 947 (1977).
18. H. -S. Ryang and S. Y. Wang, *J. Org. Chem.*, **44**, 1191 (1979).
19. C. W. Jefford and A. F. Boschung, *Helv. Chim. Acta.*, **60**, 2673 (1977).
20. P. D. Bartlett and M. S. Ho, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 627 (1974); P. D. Bartlett, *Chem. Soc. Review.*, **5**, 154 (1976).
21. R. R. Galluci, *J. Org. Chem.*, **48**, 342(1983).
22. J. Saltiel and H. C. Curtis, *Moi. Photochem.*, **1**, 239 (1969).
23. W. R. Wadt and W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3004 (1976).
24. P. D. Bartlett and M. E. Landis, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3033 (1977).
25. P. D. Bartlett and J. Becherer, *Tetra. Lett.*, **33**, 2983 (1978).
26. B. S. Hahn and S. Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4764 (1972).
27. C. Battistini, A. Balsamo, G. Berti, P. Crotti, B. Macchia, and F. Macchia, *J. Chem. Comm.*, 712 (1974).
28. E. L. Eliel, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 1 (1970).
29. M. J. Robins, M. MacCoss, S. R. Naikand, and G. Ramani, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7381 (1976).
30. J. W. Clark-Lewis and M. J. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 2401 (1959).