

2-할로벤질 페닐 에텔의 광반응성

朴龍泰* · 金永熙 · 辛鎰日

경북대학교 자연과학대학 화학과

(1997. 12. 2 접수)

The Photoreactivity of 2-Halobenzyl Phenyl Ether

Park Yong-Tae*, Kim Young-Hee, and Shin Hyun-Il

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received December 2, 1997)

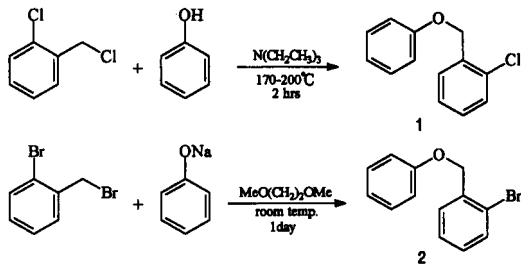
요 약. 할로젠화아렌(haloarene)이 다른 아렌에 etheral alkyl 그룹에 의해 연결된 2-halobenzyl phenyl ether (1과 2)를 합성하여 제조적인 광반응에서 생성물을 확인하고 또 속도론적 광반응에서 그 반응성을 시험하였다. 질소 기류 하에서 2-chlorobenzyl phenyl ether(1)은 페놀과 photo-Fries형 생성물이 나왔으며 Br 치환 ether 2는 페놀과 photo-Fries형 생성물 이외에 광고리화 및 광환원 생성물이 나왔다. 이것은 Cl이 benzyl고리에 강하게 붙어 있기 때문에 상대적으로 약한 CH₂-O결합의 파열이 생긴 결과이다. 또 Br유도체 2는 phenyl-bromine 사이의 결합이 phenyl-chlorine사이의 결합보다 약하니까 결국 그 결합의 광유발 파열이 CH₂-O결합 파열과 경쟁적으로 되었음이 분명하다. 산소 존재하에서 페놀의 생성은 큰 변화가 없고, photo-Fries형 생성물은 약간 감소하고, 그리고 광고리화 생성물과 광환원 생성물은 큰 영향을 받는 것으로 보아 광고리화와 환원반응은 삼중상태가 상관하고 photo-Fries형 반응은 단일상태와 삼중상태가 동시에 상관하는 것이다.

ABSTRACT. The photochemical reactivities of 2-halobenzyl phenyl ether, in which 2-halobenzyl moiety are tethered to phenyl moiety by the etheral alkyl linkage, has been studied. In the presence of nitrogen, the photochemical reaction of 2-chlorobenzyl phenyl ether (1) produces mainly phenol and photo-Fries type reaction products, while the corresponding bromo analog 2 produces photocyclization and photoreduced products, along with phenol and photo-Fries type products. The former result implies that since chlorine is bound to the benzyl ring firmly, the rather weaker CH₂-O bond of 1 is cleaved to produce the photo-Fries type product. The latter implies that the photoinduced fission of phenyl-bromine bond of 2 can compete with the fission of CH₂-O bond, since the bond energy of phenyl-bromine is lower than that of phenyl-chlorine. Since by the presence of oxygen the formation of phenol is not affected much, the formation of photo-Fries type products is changed a little, and the formations of photocyclization and photoreduced products are affected effectively, a singlet state is involved in the formation of phenol, and both singlet and triplet state may be involved in the formation of photo-Fries type reaction, while a triplet state is involved in the formation of photocyclization and photoreduction products.

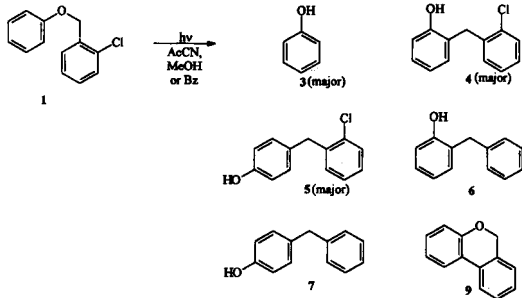
서 론

할로젠화아렌(haloarene)이 다른 아렌(arene)에 몇 가지 사슬, alkyl,¹ amide,² alkenyl,³ 1,6-pyrazole⁴ 및 aminoalkyl⁵ 그룹으로 연결되었을 경우 주로 광고리화와 광환원 생성물이 얻어진다. 그래서 할로젠화 아렌이 다른 아렌에 etheral alkyl group에 의해 연결된 화합물도 위와 같은 반응이 일어난다면 유용한 헤테

로 고리화합물생성법이 될 것이다 (Scheme, 1과 2). 문헌을 조사하여본 결과 2-halobenzyl phenyl ether의 광화학 반응은 알려져 있지 않고 다만 할로젠이 붙어 있지 않은 benzyl phenyl ether에 대해서만이 광반응이 알려져 있다.⁶ 즉 benzyl phenyl ether가 광반응에 의해 photo-Fries형 생성물과 phenol이 생성된다고 하였다. 따라서 이 benzyl phenyl ether의 benzyl 고리에



Scheme 1.



Scheme 2.

할로젠치환체를 부착하여 광반응 시킨다면 CH₂-O 결합의 파열에 의한 photo-Fries형 반응과 phenyl-halogen결합의 파열에 의한 광고리화와 광환원 반응과의 경쟁의 정도를 연구할 수 있을 것이다. 이와 같은 경쟁 반응중에서 그 우열성을 안다는 것은 매우 중요하고 의미가 있다. 따라서 이 논문에서는 할로젠화 아렌이 다른 아렌에 etheral alkyl 그룹에 의해 연결된 화합물을 합성하여 그들의 광화학 반응 생성물을 분리 확인하고 몇 가지 조건에서 광반응을 시켜 몇 가지 가능한 이들 반응들의 우열성을 밝히고, 그 때 반응 메커니즘을 규명하였다.

실 험

기질의 합성

1) 2-Chlorobenzyl phenyl ether(1)의 합성

(Scheme 1) 2-Chlorobenzyl chloride 16.1 g(0.1 mole) 과 페놀 18.8 g(0.2 mole)을 250 mL 용량의 삼구 둥근 플라스크에 넣고 triethylamine 10.2 g(0.1 mole)을 서서히 가한 다음 실리콘 유 증탕을 사용하여 온도를 170~200°C로 유지하면서 2시간 동안 환류시켰다. 반응이 완결된 후 증류수로 두 번 씻고 다시 물은 수산화나트륨 용액으로 한 번 씻고 에틸 에테르

로 추출하였다. 추출된 용액을 무수 염화 칼슘으로 건조시킨 후 용매를 제거하고 감압증류하였다(114~117°C/2.0 mmHg). 얻어진 증류분을 하루 동안 방치하면 결정이 형성되는데, 이를 95% 에탄올에서 재결정하여 13.7 g의 2-chlorobenzyl phenyl ether(1)를 얻었다(수득률: 63%, mp 35-36°C): UV(CH₃CN); λ_{max} 276.4, 269.8; IR(chloroform): ν aromatic CH 3065; ν aliphatic CH 2903, ν CO 1242 cm⁻¹; ¹H NMR(CDCl₃): δ, 5.1(s, 2H, benzyl hydrogen), 6.7-7.7(m, 9H, aryl hydrogen); MS: m/z 220(M⁺+2, 7%), 218(M⁺, 23%), 183(C₁₃H₁₁O⁺, 12%) 125(C₇H₆Cl⁺, 100%).

Anal. Calcd. for C₁₃H₁₁ClO: C, 71.40; H, 5.07.

Found: C, 71.38; H, 5.08.

2) 2-Bromobenzyl phenyl ether(2)의 합성

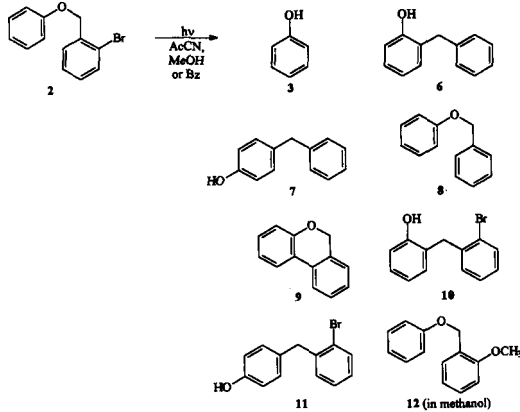
(Scheme 1) 1,2-Dimethoxyethane 10-15 mL에 3.48 g (0.03 mole)의 sodium phenoxide를 녹여서 250 mL의 삼구 플라스크에 넣고 2-bromobenzyl bromide 7.52 g(0.03 mole)을 천천히 가한 후 상온에서 하루 정도 저어 주면서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 증류수 200 mL를 넣어서 침전물을 녹이고 에틸 에테르로 추출한 다음 무수 황산 마그네슘으로 건조시킨 후 용매를 제거하고 감압 증류하였다(120-124°C/1.5 mmHg). 얻어진 증류분을 상온에서 1시간 동안 방치하면 결정이 형성되는데 이를 n-헥산에서 재결정하여 5.3 g의 2-bromobenzyl phenyl ether(2)를 얻었다(수득률: 67%, mp 36-38°C): UV(CH₃CN); λ_{max} 276.4, 269.8; IR (KBr): ν aromatic CH 3050; ν aliphatic CH 2890, ν CO 1245 cm⁻¹; ¹H NMR(CDCl₃): δ, 5.1(s, 2H, benzyl hydrogen), 6.7-7.7(m, 9H, aryl hydrogen); MS: m/z 264(M⁺+2, 5%), 262(M⁺, 5%), 183(C₁₃H₁₁O⁺, 2%), 169(C₇H₆Br⁺, 100%).

Anal. Calcd. for C₁₃H₁₁BrO: C, 59.34; H, 4.21.

Found: C, 59.21; H, 4.20.

제조적 광반응

2-Chlorobenzyl phenyl ether(1, 490 mg) 또는 2-bromobenzyl phenyl ether(2, 600 mg)을 메탄올에 녹여서 수냉식 석영 광반응 용기에 넣고(5 × 10⁻³ M, 450 mL) 질소를 통과시키면서 수은등으로 조사(irradiation)하여 30분간 광반응시킨 후 생성물을 TLC와 관크로마토그래피로 분리하였다. 2-chlorobenzyl phenyl ether(1)의 광반응 생성물은 TLC(Macherey-Nagel 사의 0.25 mm Silica gel, fluorescent indicator



Scheme 3.

UV₂₅₄₊₂₆₆와 Merck사의 Silica gel 60 GF₂₅₄, 전개용매; 클로르포름에서 Rf치가 0.19, 0.43 그리고 0.33인 화합물이 분리되었는데 이들을 동정한 결과 Rf 0.19인 화합물은 페놀(3, 15 mg, 7%)이었고 Rf 0.43, 0.33인 화합물은 각각 *o*-(2-chloro)benzyl phenol(4, 152 mg, 31%)과 *p*-(2-chloro)benzyl phenol(5, 142 mg, 29%)이었다. 그리고 Rf가 0.9 이상되는 화합물들이 있는데 분리가 되지 않았다. 그리하여 이동상으로 클로르포름-메탄올(3:1)혼합용매를 사용한 판크로마토그래피(Φ3 cm × 30 cm, 70-230 mesh 실리카겔)로 분리하였던 바 Rf 0.91인 화합물이 분리되었는데 확인하여보니 광고리화 생성물인 10-H-9-oxaphenanthrene(9, 17 mg, 4%)였다. 이들의 동정결과는 다음과 같다. Rf가 0.19인 물질은 mp가 41°C임을 보고 페놀임을 확인하였으며 다른 새로운 화합물 4, 5, 9의 확인은 다음과 같은 ir, nmr 및 mass spectra로 하였다.

***o*-(2-Chloro)benzyl phenol(4);** IR: ν OH 3338; ν aromatic CH 3065; ν aliphatic CH 2922 ν aromatic C=C 1612; ¹H NMR(CDCl₃): δ, 4.1(s, 2H, benzyl hydrogen) 5.1(s, 1H, -O-H), 6.7-7.4(m, 8H, aryl hydrogen); MS: m/z 220(M⁺+2, 59%), 218(M⁺, 20%), 183(C₁₃H₁₁O⁺, 100%).

***p*-(2-Chloro)benzyl phenol(5);** ¹H NMR(CDCl₃) δ, 4.0(s, 2H, benzyl hydrogen) 5.2(s, 1H, -O-H), 6.7(t, 2H), 7.0(d, 2H) 7.1(m, 2H), 7.4(t, 2H); MS: m/z 220(M⁺+2, 55%), 218(M⁺, 19%), 183(C₁₃H₁₁O⁺, 100%).

10-H-9-Oxaphenanthrene(9); UV(CH₃CN): λ_{max} 305.4 nm; ¹H NMR(CDCl₃) δ, 5.12(s, 2H, benzyl hy-

drogen), 7.0-7.4(m, 6H), 7.72(t, 2H); MS: 182(M⁺, 60%), 181(M⁺-1, 100%), 152(C₁₂H₈⁺, 28%).

기질 1과 동일한 조건하에서 2-bromobenzyl phenyl ether(2)를 광반응 시킨 후 생성물을 분리하였더니 페놀(0.015 g, 7%)과 10-H-9-Oxaphenanthrene(9, 0.029 g, 7%) 외에 TLC에서 Rf치가 0.45 그리고 0.32인 생성물이 분리되었는데 이들을 확인한 결과 각각 *o*-(2-bromo)benzyl phenol(10, 0.035 g, 6%)과 *p*-(2-bromo)benzyl phenol(11, 0.05 g, 8%)였고 이들의 spectra 성질은 다음과 같다.

***o*-(2-Bromo)benzyl phenol(10);** ¹H NMR(CDCl₃) δ, 4.1(s, 2H, benzyl hydrogen) 5.3(s, 1H, -O-H), 6.7-7.6(m, 8H, aryl hydrogen); MS: m/z 264(M⁺+2, 26%), 262(M⁺, 27%), 183(C₁₃H₁₁O⁺, 100%).

***p*-(2-Bromo)benzyl phenol(11);** ¹H NMR(CDCl₃) δ, 5.3(s, 1H, -O-H), 4.0(s, 2H, benzyl hydrogen) 6.7-7.5(m, 8H, aryl hydrogen); MS: m/z 264(M⁺+2, 37%), 262(M⁺, 36%), 183(C₁₃H₁₁O⁺, 100%).

그리고 TLC와 판크로마토그래피에서는 분리되지 않았지만 반응생성물을 GC/MS로 분석해 본 결과 광환원 생성물들이 확인되었다. 그 중 benzyl phenyl ether(8)는 열반응으로 표준물질을 합성하여 비교하였고 또다른 광환원 생성물인 *o*-benzyl phenol(6)과 *p*-benzyl phenol(7)은 GC/MS로 그 존재를 확인하였다.

속도론적 광반응

기질 1이나 2를 아세토니트릴, 벤젠 혹은 메탄올에 녹여(5 × 10⁻³ M) 실린더형의 석영 cell(4 mL)에 넣고 20분간 질소를 포화시킨다. 이 용액을 100W Xe-lamp로 45분간 조사한 후 생성물을 GC로 확인하였다(FID detector, HP-1 capillary column:cross-linked 5% methylsilicon, 30 m, initial temp.: 100°C, injection temp.: 220°C, detection temp.: 250°C, rate: 10°C/min). 아세토니트릴을 용매로 사용한 2-chlorobenzyl phenyl ether(1)의 광반응에서 제조적 광반응에서와 같이 여섯 가지 화합물이 검출되었는데, Rf가 각각 2.35, 11.36, 11.71, 12.08, 13.58, 그리고 14.19이었다. 이 중 Rf가 2.35, 13.58 그리고 14.19인 것이 주 생성물이었는데 Rf가 2.35인 것은 CH₂-O결합의 절단에 의한 phenol이었으며, Rf가 각각 13.58과 14.19인 것은 photo-Fries형 생성물인 *o*-(2-chlorobenzyl)phenol(4)와 *p*-(2-chlorobenzyl)phenol(5)이었다. 그리고 Rf가

Table 1. The yields of photoreaction products of 2-halobenzyl phenyl ether(1, 2) under nitrogen or oxygen in several solvents

halo-arene	solvent*	under	conversion (%)	products							
				phenol (3)	photo-fries type		cyclization (9)	reduction			substitution (12)
					(4) or (10)	(5) or (11)		(6)	(7)	(8)	
(1)	AN	N ₂	68.1	12.8	39.6	35.0	4.2	0.7	0.4	-	
		O ₂	78.9	10.2	21.2	22.6	0.4	-	**	-	
	Bz	N ₂	63	26.2	25.7	30.4	2.6	4.8	**	-	
		O ₂	54.2	27.4	13.0	18.3	0.5	0.9	**	-	
	MeOH	N ₂	64.9	9.1	33.5	31.1	6.8	2.4	**	0.4	
		O ₂	74.9	2.9	19.3	19.8	1.4	-	**	-	
(2)	AN	N ₂	82.4	26.2	9.2	8.7	1.0	5.1	2.6	1.4	
		O ₂	83.6	35.6	1.2	1.0	-	-	-	-	
	Bz	N ₂	79.6	23.9	5.6	5.2	0.8	8.4	4.0	2.3	
		O ₂	92.4	41.0	0.5	0.5	-	-	-	-	
	MeOH	N ₂	80.2	9.4	8.4	10.6	9.8	10.2	13.2	7.8	0.7
		O ₂	48.2	6.4	19.2	20.3	9.5	1.7	1.3	4.9	

*AN: acetonitrile, Bz: benzene, MeOH: Methanol **GC에서 2-chlorobenzyl phenyl ether의 봉우리와 중복으로 정량분석을 못함

각각 11.36과 12.08인 것은 photo-Fries 형의 광환원 생성물로서 각각 *o*-benzyl phenol(6), *p*-benzyl phenol(7)이었으며 R₁가 11.71인 것은 광고리화 생성물인 10H-9-oxaphenanthrene(9)였다. 이 속도론적 반응에서 얻은 수득률을 Table 1에 나타내었는데, 제조적인 반응에서 얻은 수득률과 거의 같았다. 또한 용매를 벤젠 또는 메탄올을 사용하여 반응시켜도 반응성은 동일하였으나 메탄올 용매 하에서는 광환원 생성물인 benzyl phenyl ether(8)가 미량 생성되었고 phenol의 수득률은 감소한 반면 광고리화 생성물의 수득률은 증가하였다.

2-Bromobenzyl phenyl ether(2)의 광반응에서는 phenol, photo-Fries 형의 생성물 그리고 광환원 생성물들이 주로 얻어졌으며 1의 광반응에서와는 달리 photo-Fries 형의 생성물의 수득률이 그다지 크지 않았다. 특히 메탄올을 용매로 사용하였을 때에는 광치환생성물이 미량 생성됨이 GC/MS에서 확인되었으며 phenol의 수득률은 감소한 반면 광환원 생성물과 광고리화 생성물의 수득률은 크게 증가하였다. 그런데 1의 광반응에서는 메탄올 용매 중에서만 광환원 생성물인 benzyl phenyl ether(8)가 얻어졌으나 2의 광반응에서는 세 가지 용매 모두에서 광환원 생성물이 얻어졌고 수득률도 증가하였다.

기질 1 또는 2의 반응용액을 산소로 20분간 포화시킨 후 광반응 시켰더니 phenol의 수득률은 크게 변화가 없거나 증가하였으며 광고리화 생성물의 수득률은 크게 감소하거나 생성되지 않았다 (Table 1). 몇가지 조건에서 속도론적인 반응을 시켰을 때 얻은 결과를 Table 2에 나타내었다.

결과 및 고찰

2-Chlorobenzyl phenyl ether(1)의 메탄올 용액의 제조적 광반응에서는 benzyl phenyl ether의 경우와 같이⁶ 페놀과 photo-Fries형 생성물이 주생성물로 나왔으며 광고리화 생성물은 4%밖에 생성되지 않았다. Br유사체 2의 광반응에서는 1의 경우와 유사한 생성물이 나왔으나 광고리화 생성과 이차 광반응생성물(6, 7)이 상당한 양으로 얻어졌다. 이들의 제조적인 광반응에서 얻은 각 생성물의 수득률이 속도론적 반응에서 얻은 수득률과 유사하게 나왔다. 따라서 여기서 얻은 결과는 속도론적 연구에서 얻은 결과를 뒷받침해 주며 속도론적인 연구에서 생성물 확인을 가능케 하였다.

2-Chlorobenzyl phenyl ether를 아세토니트릴 용매에 녹여 질소가류하에서 Xe-lamp로 45분간 조사하

여 속도론적인 연구를 하였든바 photo-Fries형 생성물인 *o*-(2-chlorobenzyl)phenol(40%)와 *p*-(2-chlorobenzyl)phenol(35%)이 주로 생성되었고, 페놀(13%)과 광고리화 화합물, 10H-9-oxaphenanthrene 소량(4.2%)과 이차 광화학 생성물로 볼 수 있는 *o*-benzylphenol이 미량 생성되었다. 용매를 아세토니트릴 대신에 벤젠이나 메탄올을 사용했을 때에도 위와 유사한 반응양상을 보였다. 다만 메탄올을 용매로 했을 경우에 광환원된 benzyl phenyl ether(0.4%)가 생성되었다(Table 1).

2-Bromobenzyl phenyl ether를 위와 같은 조건하에서 빛을 조사하였을 때에는 phenol이 주생성물이었으며 chloro 유도체 1과는 달리 photo-Fries형 생성물이 적고 1차 및 2차 광환원된 화합물이 생성되었다. 용매를 벤젠이나 메탄올을 사용했을 때도 반응양상은 같았는데, 다만 메탄올을 사용했을 경우에는 특이하게도 브로모 치환기가 methoxy그룹으로 치환된 화합물(1%)이 얻어졌으며,⁷ 또 광고리 화합물과 광환원 화합물이 많이 생성되고 phenol생성이 크게 감소하였다.

Cl 치환체 1인 경우에는 phenyl-chlorine결합(bond energy, 96 Kcal/mole)⁸이 강하게 붙어 있으니 그 결합이 파열되지 못하고 Kelly와 그의 공동연구자⁶의 benzyl phenyl ether의 경우와 같이 약한 CH₂-O결합의 파열에 의한 photo-Fries형 생성물이 생긴다. 이것은 균등분해에 의한 benzyl radical과 phenoxy radical이 공명에 의해 안정화되는 결과도 이 반응에 크

게 기여한다. Br유도체, 2는 phenyl-bromine결합(bond energy, 81 Kcal/mole)⁸이 약하기 때문에 이 결합의 파열이 CH₂-O결합의 파열과 경쟁적임이 분명하다. 달리 말하면, phenyl-bromine결합이 파열되어 phenyl radical과 bromine radical이 되고 phenyl radical은 용매에서나 이웃 분자에서 수소원자를 탈취하면 환원된 화합물이, 이웃 phenyl고리를 공격하여 고리화합물이 생성된다.

기질 1의 광반응에서 생성물 6과 7은 photo-Fries형 생성물의 이차 광반응 생성물임이 분명하다. 즉 이것은 photo-Fries형 생성물이 다시 광환원된 화합물이다. Bromo치환 에텔 2에서는 광환원이 먼저되고 photo-Fries형 반응이 나중에 될 수도 있고, photo-Fries형 반응이 먼저 일어나고 광환원이 나중에 일어날 수 있을 것이다. Bromo 유도체의 경우 10(혹은 11)이나 8의 생성에 대한 6(혹은 7)의 생성비를 검토해본 결과 초기보다는 나중에 더 큰 값을 나타내는 것으로 부터 이차 광반응에 의한 것임을 알았다.

이 반응의 들뜬상태를 조사하기 위하여 산소의 영향을 시험하였는바 광고리화와 광환원은 산소에 의해 매우 많이 quenching되거나 완전히 quenching되었다. 다만 산소가류하에서 메탄올 용매일 때 광고리화 생성물이 조금밖에 감소하지 않았다. 따라서 광고리화반응은 들뜬 삼중상태가 상관한다. phenol이나 photo-Fries형 생성물은 산소에 의해 약간 감소하였다. 이 것은 들뜬 단일상태와 삼중상태가 공히 상관하는 것을 나타낸다.

Table 2. The yields of photoreaction products of 2-Halobenzyl phenyl ether (1, 2) in several conditions

halo arene	solvent*	conversion (%)	products						
			phenol (3)	photo-Fries type		cyclization (9)	reduction		
				(4) or (10)	(5) or (11)		(6)	(7)	(8)
(1)	AN	70.9	13.7	37.0	34.3	4.7	0.8		
	AN+Xylene	64.5	14.2	37.1	34.5	5.3	1.0		
	AN+Et ₃ N	70.2	17.6	35.4	28.6	7.3	2.5		0.4
	AN+NaOH	70.3	14.5	37.3	33.8	6.1	1.0		
	AN+N ₂ O**	70.8	13.5	24.0	26.4	0.9	0.4		
(2)	AN	70.9	31.2	12.9	8.9	0.6	3.5	2.0	1.7
	AN+Xylene	73.4	29.9	12.8	9.7	0.7	3.8	2.5	1.8
	AN+Et ₃ N	72.3	16.6	15.6	16.9	12.7	6.8	7.7	4.0
	AN+NaOH	72.7	25.5	11.8	10.7	1.5	4.1	2.9	1.9
	AN+N ₂ O	91.6	40.8	1.7	1.3	-	0.3	-	-

*AN: Acetonitrile Xylene, Et₃N(Triethyl amine), NaOH의 농도는 각각 5×10^{-3} M.

**반응용액을 Ar으로 15분간 통과시킨 후 N₂O를 발생시켜 10분간 통과하였음.

몇 가지 반응조건하에서 1, 2의 반응수득률 변화를 조사하여 Table 2에 나타내었다. xylene이 존재하는 데서는 아세토니트릴 단독 용매일 때와 큰 변화가 없었다. Triethylamine이 있을 때는 광환원 생성물이 더 생성되었다. 이 환원 생성물 생성은 electron transfer and radical anion decomposition 반응메카니즘의 가능성을 시사한다. 알카리가 있는데서도 반응이 크게 변화하지 않았는데 생성된 할로젠화 수소를 제거해도 반응에는 영향이 없는 것 같다. nitrous oxide가 존재하니까 반응이 많이 저해됨을 알 수 있다. 최근에 nitrous oxide가 전자 trapping agent⁹ 일 뿐 아니라 radical scavenger임이 밝혀졌기 때문에¹⁰ photo-Fries형 반응과 광고리화 반응과 광환원 반응은 라디칼이나 라디칼-음이온이 상관하는 반응이라는 것을 말해준다. 메탄올 용액의 광고리화 반응에 대하여 triplet quencher인 piperylene을 사용하여 Stern-Volmer plot을 해 본 결과, 질편 1을 지나는 직선관계가 얻어졌는데, 이것은 광고리화 반응은 삼중상태가 상관하는 반응이란 것을 말해준다. 그 기울기가 $5.18 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ 이고 메탄올에서 k_Q 가 diffusion controlled rate라고 가정하면($k_Q = 1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹¹ 1의 삼중상태의 lifetime(low limit)은 47 ns가 된다.

요컨대, 할로젠이 benzyl ring에 강하게 붙어있는 2-chlorobenzyl phenyl ether일 때는 $\text{CH}_2\text{-O}$ 결합이 파열된 photo-Fries형 반응이 일어나고, 할로젠이 benzyl ring에 약하게 붙어있는 2-bromobenzyl phenyl ether일 때는 그 결합의 파열과 $\text{CH}_2\text{-O}$ 결합의 파열로부터 오는 생성물이 비슷한 비율로 얻어졌다. 메탄올 용매에서는 적은 양이지만 광치환도 있음을 보인 것이 되어 할로젠화 아렌의 반응성 연구에서 몇가지의 경쟁반응을 보여준 것이다.

본 연구는 교육부 학술진흥재단 기초과학 연구소 프로그램의 지원으로 이루어졌기에 감사드립니다 (Project No. BSRI-97-3402).

인용문헌

1. Park, Y. T.; Hwang, C. G.; Kim, K. W.; Song, N. W.; Kim, D. H. *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10677. Park, Y. T.; Song, N. W.; Kim, Y. H.; Hwang C. G.; Kim, S. K.; Kim, D. H. *J. Amer. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11399. Park, Y.-T.; Kim, Y.-H.; Hwang C.-G.; Sung, D.-D. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, *17*, 506.
2. Thyagarajan, B. S.; Kharasch, N.; Lewis, H. B.; Wolf, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 614. Grimshaw, J.; Prasana de Silva, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 302. Park, Y. T.; Do, S. R.; Lee, K. D. *J. Korean Chem. Soc.* **1985**, *29*, 426.
3. Kupchan, S. M.; Wormser, H. C. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3792. Kametani, T.; Fukumoto, K. *Accounts of Chem. Research* **1972**, *5*, 212.
4. Grimshaw, J.; Prasana de Silva, A. *J. Chem. Soc.* **1979**, 193.
5. Park, Y. T.; Lee, I. H.; Kim, Y. H. *J. Heterocycl. Chem.* **1994**, *31*, 1625. Jeffs, P. W.; Hansen, J. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2798. Jeffs, P. W.; Hansen, J. F.; Brine, G. A. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2883.
6. Kelly, D. P.; Pinhey, J. T.; Rigby, R. D. G. *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5953. Kharasch, M. S.; Stampa, G.; Nudenberg, W. *Science*, **1952**, *116*, 309.
7. GC에서 Retention time이 11.61 min이며 GC/MS에서 Molecular ion peak가 214인 것이 확인되었다. 그러나 양이 적어서 NMR과 IR spectra는 얻지 못하였다.
8. Streitwieser, A.; Heathcock, C. H. *Introduction to Organic Chemistry*, 4th ed.; Macmillan, 1992, Appendix II, A 4.
9. Dainton, F. S.; Peterson, D. B. *Nature* **1960**, *186*, 878. Dainton, F. S.; Peterson, D. B. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **1962**, *A 267*, 443.
10. Park, Y. T.; Kim, K. W.; Song, N. W.; Kim, D. H. *J. Org. Chem.* **1997**, to be published.
11. Calvert, J. G.; Pitts, J. N. *Photochemistry*; John Wiley and sonc.: New York, 1966; p 625-627.