

Chlorophyll 과 Silicon-Pyridine 중합체의 착물에 대한 형광연구 (제 3 보)

鄭佑泰 · 李根模* · 金大雄** · 朴冕用****†

충북대학교 약학대학 화학과

*상명여자대학 과학교육과

**고려화학주식회사 중앙연구소

****건국대학교 문리과대학 화학과

(1981. 11. 3 접수)

The Fluorescence Study on the Chlorophyll Complexes of Silicon-Pyridine Polymers (III)

Uoo-Tae Chung, Keun-Sul Lee*, Dae-Woong Kim** and Myon-Yong Park****†

Pharmaceutical Department of Chung-Puk National University, Cheongju 310, Korea

Department of Science Education, Sang Myung Women College,

Seoul 110, Korea

Research Institute of Korea Chemical Co. Ltd., Suwon 170, Korea

Department of Chemistry, Kon-Kuk University, Seoul 133, Korea

(Received Nov. 3, 1981)

요 약. Chlorophyll-*a*(chl-*a*)와 chlorophyll-*b*(chl-*b*)를 pyridine 을 포함한 실리콘의 dimer, tetramer, hexamer 에 결합시킨 물질은 중합체의 pyridine 농도와 chl-*a*의 농도의 비가 1:1 일 때 가장 큰 에너지 전이를 나타냈으며 chl-*b*와 실리콘 중합체는 가장 큰 들뜬 에너지를 나타냈다.

ABSTRACT. The fluorescence yields of chl-*a* and-*b* complexes bound to silicon dimer, tetramer and hexamer containing pyridine group in diethyl ether solvent, were shown the transition of excited energy through silicon polymer chain, and the maximum energy quenching were appeared at 1:1 ratio of chl-*a* and pyridine group in silicon polymer but the chl-*b* complexes were shown the maximum energy of fluorescence emission at the same ratio.

서 론

식물과 녹조(algae)의 광합성 반응체에서 들뜬 클로로필(chl)분자에 대한 스펙트럼과 전자 전이 에너지에 대한 연구는 화학자들에게 많은 흥미를 끌어왔다. 그들의 연구중에서 이 연구와 관계되는 중요한 연구는 Seely에 의한 chl의 아조벤젠 등에 의한 환원^{1,2} 니트로화합물의 폴라로그래피에 의한 환원전위와의 비교³와 chl에 대한 니트로화합물의 형광퀀칭⁴은 환원전위와 서로 일치되는 결과를 보여주었다. 또한 polyvinyl

pyridine 에 chlorophyll-*a*(chl-*a*)와 chlorophyll-*b*(chl-*b*)를 결합시킨 에너지 전이연구^{5,6}에서 polyvinyl pyridine 과 chl의 퀀칭효과를 연구하여 chl-*a*와 chl-*b*의 결합비에 따라 들뜬 에너지와 퀀칭의 변화를 발견하였다. 이러한 고분자를 통한 에너지 이동에서 들뜬 전자 전이이동은 Förster⁷와 Pearlstein⁸에 의하여 시작되었으며 그 후 charge carrier hopping theory를 주장한 North에 의하여 증명되었다.^{9~12}

이 연구에서는 pyridine을 포함하는 silicon 중합체에 chl-*a*와 chl-*b*를 여러 비율로 착물을 생

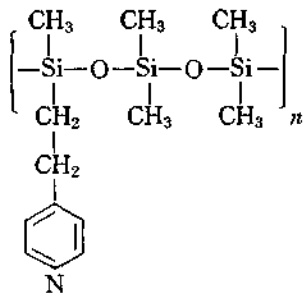
성한 다음 스펙트럼을 분석하고 쉐칭효과와 들뜬 에너지 이동을 연구한 결과를 발표하고자 한다.

실 험

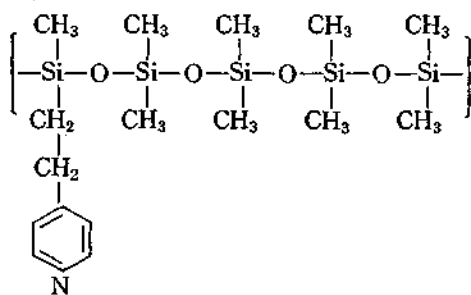
형광광도계는 Xe-lamp 를 광원으로 사용하는 Hitachi-Perkin Elmer MPF 44, 그리고 흡광광도계는 Beckman ACTA IV를 사용하였다. 모든 실험은 회전펌프와 수은확산펌프를 함께 사용하여 1.0×10^{-6} mmHg 이상의 진공상태에서 측정하였으며 측정용액중에 존재하는 산소를 제거한 용액을 실험에 사용하였다.

chl-*a* 와 chl-*b* 는 시금치에서 추출, 분리하여 정제^{13,14}한 다음 1.0×10^{-6} mmHg 이상의 진공상태에서 chl의 수화물 소중합체의 생성⁵⁻¹⁸을 방지하기 위하여 LiAlH₄로 탈수 건조된 C₆H₆를 chl과 섞고 1.0×10^{-6} mmHg의 진공상태에서 60°C로 가열하여 chl에 함유된 물과 함께 C₆H₆를 증류하는 조작을 6번 되풀이하여 탈수된 건조상태로 보관하였다. 사용할 때마다 용매에 물려 정량한^{19,20} 다음 사용하였다. 여기에서

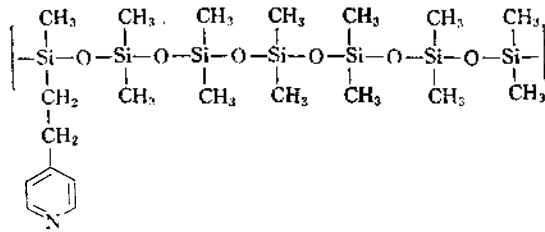
1:2 poly dimethylsilane(*o*-2-pyridylethylmethyl silane, 약자=이 합체)



1:4 poly(dimethyl silane(*o*-2-pyridylethylmethyl silane, 약자=사합체)



1:6 poly(dimethylsilane (*o*-2-pyridyl ethylmethylsilane, 약자=육합체)



사용한 실리콘 중합체의 이합체, 사합체, 육합체는 Dr. Mazuriek²¹가 합성하여 제공하였으며 구조는 다음과 같다.

Gel permeation chromatography에 의하여 측정된 이합체, 사합체, 육합체의 평균분자량은 각기 3.95×10^4 , 8.01×10^4 , 1.05×10^5 이고 실리콘 중합체, chl-*a* 및 chl-*b*가 모두 가장 잘 녹는 diethyl ether를 용매로 사용하였다. chl-*a* 및 -*b*은 각기 6.5×10^{-5} M과 2.4×10^{-5} M이 되게 녹여 여러가지 농도로 녹인 실리콘 중합체 용액에 가하여 작물을 만들고 이 용액을 실험에 사용하였다.

형광광도계로 형광을 측정할때 광전자증배관은 Rhodamine G와 Methylene blue를 사용하여²² 에너지로 환산하여 보정하였다.²³ 각 chl-*a*와 chl-*b*의 형광은 fluorescence excitation(Fex)와 fluorescence emission(Fem)의 두가지를 측정하였다.²⁴ Fem은 형광광도계의 excitation monochromator를 각기 chl-*a*와 chl-*b*의 흡광스펙트럼중에서 red-band의 λ_{max} 에 놓고 입구슬릿과 출구슬릿은 각기 6 nm와 2 nm에 놓고 emission monochromator에서 나오는 단색광으로 주사하였다. Fex은 형광광도계의 emission monochromator를 각기 chl-*a*와 chl-*b*의 Fem의 λ_{max} 에 고정하고 입구슬릿과 출구슬릿은 각기 6 nm와 2 nm에 놓고 excitation monochromator에서 나오는 단색광으로 주사하였다.

결과 및 검토

chl-*a*와 chl-*b*를 각기 이합체, 사합체, 육합체에 결합시켰을때의 스펙트럼 특성을 요약한 결과는 Table 1과 같다.

chl-*a*는 실리콘 중합체와 결합하면 이합체,

Table 1. The spectral properties of chl-*a* ($6.5 \times 10^{-5} M$) and chl-*b* ($2.4 \times 10^{-5} M$) bound to silicon-pyridine polymer in diethyl ether.

Chl- <i>a</i> Polymer (concn*)	Absorbance		Half-width of abs. band	
	Red band at 661nm	Soret band at 429nm	Red band	Soret band
Dimer ($2.7 \times 10^{-5} M$)	0.361	1.881	9.5	21.0
Tetramer ($9.1 \times 10^{-5} M$)	0.382	1.903	9.8	21.0
Hexamer ($7.2 \times 10^{-5} M$)	0.394	1.922	10.0	21.5
Chl- <i>b</i> (concn*)	Red band at 644nm	Soret band at 446nm	Red band	Soret band
Dimer ($2.7 \times 10^{-5} M$)	0.361	0.862	11.0	12.0
Tetramer ($9.1 \times 10^{-5} M$)	0.382	0.920	10.5	11.5
Hexamer ($7.2 \times 10^{-5} M$)	0.394	0.962	9.5	11.0

*Polymer concentration as pyridine group.

사합체, 육합체의 순서로 λ_{max} 은 blue shift 하고 흡광도는 증가하여 흡광띠 높이의 반나비는 감소하는 경향을 나타냈다. Chl-*b*는 이합체, 사합체, 육합체의 순서로 chl-*a*보다 작은 blue shift를 나타내고 흡광도도 증가하지만 흡광띠 높이의 반나비는 증가하는 경향을 나타냈다. Diethyl ether에 실리콘 중합체와 결합된 chl-*a*와 chl-*b*를 녹인 용액은 chl-*a*와 chl-*b*만을 녹인 용액보다 흡광도가 증가하고 흡광띠 높이의 반나비는 감소하였으며 λ_{max} 은 단파장쪽으로 이동하였다. 이러한 이유는 실리콘 중합체에 존재하는 pyridine 원자단의 질소와 chl-*a* 및 chl-*b*의 Mg이 결합하여²⁵ chl이 단위체로 존재하고 chl-*a*와 chl-*b*만을 녹였을 때는 소중합체로 존재하기 때문이다.^{26,27} Blue shift의 정도는 diethyl ether에 chl-*a*와 chl-*b*만을 녹였을 때보다 실리콘 중합체에 chl-*a*와 chl-*b*가 결합된 착물이 1 nm 정도 blue shift 하였다. Chl-*a*와 chl-*b*만을 diethyl ether에 녹였을 때는 소중합체로 존재하는 스펙트럼이 나타났지만^{26,27} 실리콘 중합체에 결합된 chl-*a*와 chl-*b*의 착물은 소중합체가 존재할 때 나타나는 스펙트럼이 나타나지 않았다. 실리콘 중합체의 피리딘 원자단은 강한 친핵성이므로 chl 분자가 물분자에 의한 소중합체^{15~18} 또는 chl 분자끼리의 중합체가 생성^{28,29}되는 자리에 pyridine이 결합하므로 chl-*a*와 chl-*b*는 단위체로 결합하여 용액중에 존재한다.

Chl-*a*와 chl-*b*를 실리콘 이합체, 사합체, 육

합체에 결합시킨 착물에서 chl-*a*는 660.6 nm에서 그리고 chl-*b*는 644.0 nm에서 Fem의 세기를 측정하였다. Fem 스펙트럼의 red와 soret band는 chl-*a*에 대하여 657 nm와 421 nm에서, 그리고 chl-*b*에 대하여 642 nm와 451 nm에서 세기를 측정하였다.

실리콘 중합체의 이합체, 사합체, 육합체에 존재하는 pyridine 원자단의 여러 농도 용액에 chl-*a*와 chl-*b*를 가하여 착물을 만든 다음 형광의 세기를 측정한 결과는 Fig. 1에서 Fig. 3까지 나타냈으며 Fig. 4에서 Fig. 6까지는 chl-*b*의 착물에 대한 형광을 측정한 결과이다. 실리

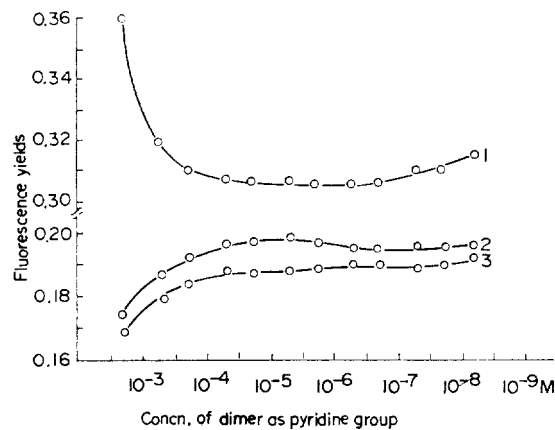


Fig. 1. The fluorescence yields of chl-*a* ($6.5 \times 10^{-5} M$) bound to silicon dimer in diethyl ether. 1. Fluorescence emission at 668nm; 2. Fluorescence excitation at 657nm (red band); 3. Fluorescence excitation at 421 nm (soret band).

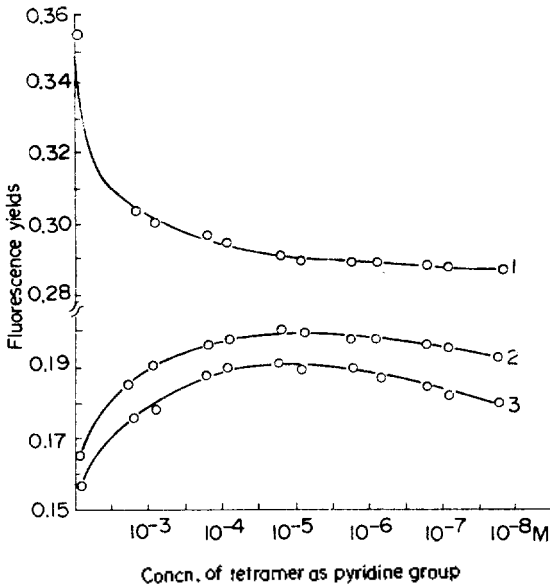


Fig. 2. The fluorescence yields of chl-a ($6.5 \times 10^{-5} M$) bound to silicon tetramer in diethyl ether. 1. Fluorescence emission at 668 nm; 2. Fluorescence excitation at 657 nm (red band); 3. Fluorescence excitation at 421nm (soret band).

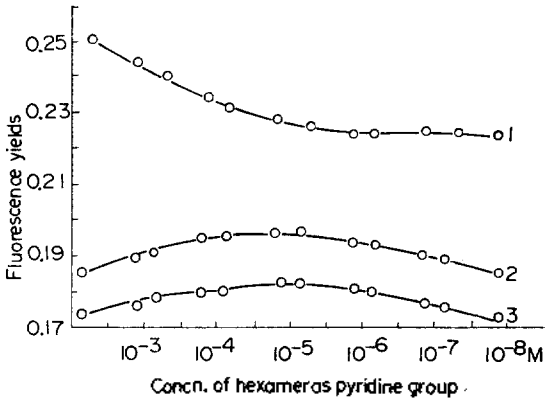


Fig. 3. The fluorescence yields of chl-a ($6.5 \times 10^{-5} M$) bound to silicon hexamer in diethyl ether. 1. Fluorescence emission at 668 nm; 2. Fluorescence excitation at 657 nm (red band); 3. Fluorescence excitation at 421nm (soret band).

콘 중합체의 농도와 chl-a의 농도가 같은 비율로 섞여있는 경우($1.0 \times 10^{-5} M$ 의 실리콘-피리딘 중합체용액)에 Fex는 가장 큰 형광의 세기를 나타내고 Fem은 가장 약한 세기의 결과를 나타냈

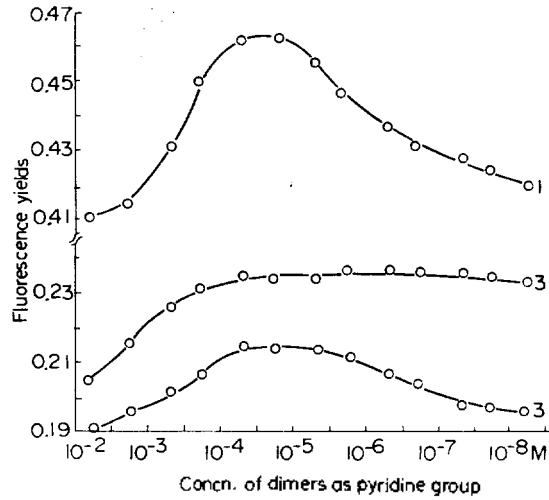


Fig. 4. The fluorescence yields of chl-b ($2.4 \times 10^{-5} M$) bound to silicon dimer in diethyl ether. 1. Fluorescence excitation at 451nm (soret band); 2. Fluorescence excitation at 642 nm (red band); 3. Fluorescence emission at 647 nm.

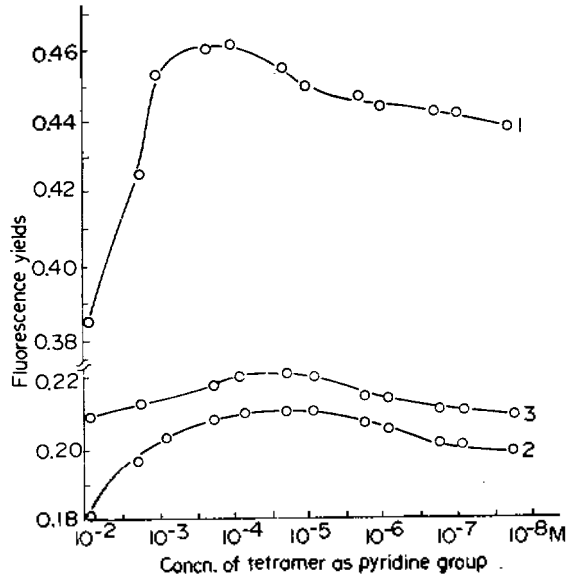


Fig. 5. The fluorescence yields of chl-b ($2.4 \times 10^{-5} M$) bound to silicon tetramer in diethyl ether. 1. Fluorescence excitation at 451 nm (soret band); 2. Fluorescence excitation at 642nm (red band); 3. Fluorescence emission at 647 nm.

다. Fex가 가장 큰 값을 나타내는 경우는(chl-a : 중합체 = 1 : 1) 모든 chl-a가 단위체로서 모두

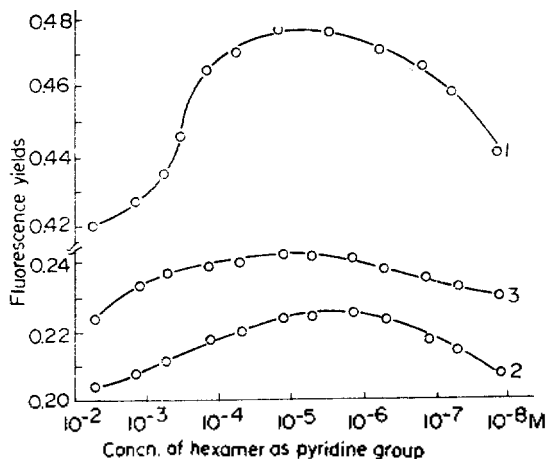


Fig. 6. The fluorescence yields of chl-*b* ($2.4 \times 10^{-5} M$) bound to silicon hexamer in diethyl ether.
 1. Fluorescence excitation at 451nm (soret band);
 2. Fluorescence excitation at 642 nm (red band);
 3. Fluorescence emission at 647 nm.

실리콘 증합체에 결합되어 가장 크게 에너지를 흡수하여 들뜬 상태로 변하기 때문이다. 실리콘 증합체의 농도가 chl-*a* 보다 큰 경우는 chl-*a* 가 실리콘 증합체에 띄엄 띄엄 결합되어 있기 때문에 chl-*a* 에 의하여 흡수된 에너지를 다음 자리에 결합된 chl-*a* 자리까지 실리콘 증합체를 통하여 전이할때 쉽게 쉐칭된다. 실리콘 증합체의 농도보다 chl-*a* 를 더 많이 섞은 경우는 실리콘 증합체에 결합하지 않고 용액중에 자유상태로 존재하는 chl-*a* 분자 자신이 흡수된 에너지를 쉽게 용매분자의 충돌에 의하여 잃어버린 다음 다시 실리콘 증합체에 결합된 chl-*a* 분자에 흡수된 들뜬 에너지를 충돌에 의하여 쉐칭한다. 이때 실리콘 증합체-chl 분자는 용액중에 자유상태로 존재하는 chl-*a* 보다 훨씬 더 크기가 크므로 분자의 운동량이 작고 에너지를 많이 갖지만 실리콘 증합체와 충돌하는 용매분자와 자유상태의 chl-*a* 의 양쪽으로 에너지를 쉐칭한다. 그러므로 chl-*a* 농도에 따른 Fex의 세기는 변하게 된다.

chl-*a*의 Fem은 chl-*a*의 Fex와 정반대의 경향을 나타냈다. 실리콘 증합체의 농도가 chl-*a*의 농도보다 클때 Fem은 가장 큰 값을 나타냈다. 그 이유는 chl-*a*가 들뜬 에너지를 실리콘증

합체에 전이하면서 계속하여 또한편으로는 에너지를 흡수하기 때문에 실리콘 증합체는 점점 더 큰 에너지를 갖게 되기 때문이고 chl-*a*와 실리콘 증합체의 농도비가 1:1일때 작은 Fem을 갖는 이유는 chl-*a* 분자가 흡수된 에너지를 실리콘 증합체를 통하여 전이하면서 쉐칭하기 때문이다.

chl-*b*에 대한 Fex와 Fem은 Fig. 4에서 Fig. 6까지와 같다. Chl-*b*에 대한 Fex의 경향은 chl-*a*의 Fig. 1에서 Fig. 3까지와 같고 그 경향성에 대한 이유도 chl-*a*와 같지만 Fem의 경향은 chl-*a*와 정반대의 경향을 나타냈다. 그 이유는 chl-*b*의 들뜬 에너지를 실리콘 증합체에 전이하는 능력이 chl-*a*보다 크기 때문에 chl-*b*와 실리콘 증합체의 농도비가 1:1일때 가장 큰 Fem값을 나타냈다. 실리콘 증합체의 농도가 클 때는 실리콘 증합체를 통하여 에너지를 전이하여 쉐칭하기 때문에 Fem값이 작게 나타났다. chl-*b*의 농도가 실리콘 증합체보다 큰 경우는 들뜬 chl-*b*의 에너지를 일부는 실리콘 증합체에 전이하여 소실하고 또한편으로는 용액중에 존재하는 자유상태의 chl-*b*와 충돌하여 에너지의 일부를 소실하기 때문에 Fem값이 감소하는 현상을 나타낸다.

이러한 실험결과는 증합체에 에너지 흡수체를 결합하여 에너지 전이상태와 쉐칭을 연구한 이론⁷⁻¹² 및 실험결과^{3,6}와 일치되는 현상이었다.

인용문헌

1. G. R. Seely, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2633 (1965).
2. G. R. Seely, *Ditto.*, **69**, 2779 (1969).
3. G. R. Seely, *Ditto.*, **73**, 117 (1969).
4. G. R. Seely, *Ditto.*, **73**, 125 (1969).
5. G. R. Seely, *Ditto.*, **80**, 441 (1976).
6. G. R. Seely, *Ditto.*, **80**, 447 (1976).
7. Th. Förster, *Disc. Faraday Soc.*, **27**, 7 (1969).
8. R. M. Pearlstein, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2431 (1972).
9. A. M. North and M. F. Treadaway, *European Polymer J.*, **9**, 609 (1973).
10. A. M. North, D. A. Ross and M. F. Treadaway, *European Polymer J.*, **10**, 411 (1974).
11. A. M. North and D. A. Ross, *J. Polymer Sci.*,

- Symposium No. 55*, 259 (1976).
- 12) A. B. Bakr and A. M. North, *European Polymer J.*, **13**, 799 (1977).
 13. 박면용, 건국대학교 이학논총, **6**, 39 (1980).
 14. L. P. Vernon and G. R. Seely, "The chlorophylls," P. 55, Academic Press, New York and London, 1966.
 15. K. Ballschmitter, T. M. Cotton, H. H. Strain and J. J. Katz, *Biochim. Biophys. Acta*, **180**, 347 (1969).
 16. F. F. Fong, V. J. Korester and J. S. Polls, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 6406 (1976).
 17. F. F. Fong and V. J. Koester, *Biochem. Biophys. Acta*, **423**, 52 (1976).
 18. G. Sherman and H. Linschitz, *Nature*, **215**, 511 (1967).
 19. K. G. Boto and J. S. Bunt, *Anal. Chem.*, **50**, 392 (1978).
 20. L. P. Vernon and G. R. Seely, The chlorophylls, P. 51. Academic Press, New York and London, 1966.
 21. Dr. Mieczystaw Mazurek, Polish Academy of Science, 5 Boczna Str. 90-362 Todz, Poland.
 22. M. W. Melhuis, *J. Res. Nat. Bur. Standard (U.S.)*, **76A**, 547 (1972).
 23. E. Edjer, *Opt. Soc. Amer.*, **59**, 223 (1969).
 24. J. A. Barltrop and J. D. Coyle, "Principle of Photochemistry," P. 71, John Wiley and Sons, New York, 1978.
 25. P. J. McCartin, *J. Phys. Chem.*, **67**, 513 (1963).
 26. 이중화, 김병두, 강정희, 박면용, 대한학회지, **26**, 218 (1982).
 27. 이중화, 경구춘, 김명숙, 박면용, 대한화학회지, **26**, 224 (1982).
 28. R. L. Amster, *Photochem. Photobiol.*, **9**, 331 (1977).
 29. C. Kratky and S. D. Danitz, *J. Biol.*, **113**, 431 (1977).