

광화학 반응에서 생성된 Anthrasemiquinone Radical의 시간분해 ESR : CIDEP에 관한 연구

洪大一† · 桑田敬治*

계명대학교 자연과학대학 화학과

*일본 오오사카대학 이학부 화학과

(1990. 4. 10 접수)

Time Resolved Electron Spin Resonance Spectroscopy of Anthrasemiquinone Radical Produced by Pulse Laser Photolysis. A Study on Chemically Induced Dynamic Electron Polarization

Daeil Hong, Keiji Kuwata*

Department of Chemistry, College of Natural Science, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560, Japan

(Received April 10, 1990)

요약 시간분해 ESR 분광법에는 CIDEP법과 흡수 ESR 분광법을 사용하였다. 2-프로판올과 트리에틸아민 혼합용매에서 anthraquinone이 레이저 광선에 의해서 생성된 anthrasemiquinone 라디칼 음이온을 시간분해 ESR 분광법으로 측정하였다. 이 semiquinone 라디칼은 대단히 안정하여 cw ESR을 측정할 수 있었다. 분극된 semiquinone 라디칼이 열적 평형상태로 소멸되는 속도상수는 스핀-격자 완화시간의 역수로서 $2.6 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ 이다. 그리고, 그 라디칼의 소멸속도상수는 300.0 sec^{-1} 이다. CIDEP 스펙트럼의 시간의존성에 대한 강도 변화는 마이크로파 출력이 강할수록 일반적으로 증가하였다. 그러나, 지나치게 출력을 높이면 감소 곡선상에 Torrey 진동이 나타나 일어났다.

ABSTRACT. The time resolved electron spin resonance spectroscopy are used to two measurement methods of chemically induced dynamic electron polarization (CIDEP) and absorption ESR. The spectra of the semiquinone radical anion were successively detected in the laser flash photolysis of anthraquinone in the mixtures of 2-propanol and triethylamine. The semiquinone radical anion was fairly stable and its cw ESR could be observed. The rate constant (T_1^{-1}) of the spin-depolarization of polarized semiquinone radical anion was $2.6 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ and the decay of the radical anion was the first order with the rate constant (K_1) of 300.0 sec^{-1} . The intensity of CIDEP spectra increased with the increasing the microwave power, but the Torrey wiggles appeared following with decay curves.

서 론

화학반응에서 중간생성물인 자유라디칼(transient free radical)이 생성할 때 처음부터 전자스핀준위(electron spin level)의 분포(population)가 Boltzmann 분포에 따라 생성되지 않고, 생성 직후에는

열적 평형상태에서 조금 벗어난다. 이와 같이 Boltzmann 분포에 따른 열적 평형에서 벗어나는 현상을 스핀분극(spin polarization)이라고 한다. 전자스핀 분포가 열적 평형에서 벗어나면 정자기장(static magnetic field) 방향의 자기분극(magnetic polarization)에 이상이 일어난다. 이 때 시간분해 ESR을

측정하면 초미세 구조선(hyperfine structure line)에 변칙적 강도(anomalous intensity)가 나타난다. 이같은 변칙적인 현상을 Chemically Induced Dynamic Electron Polarization(CIDEP)이라 한다^{1~4}.

스핀분극된 상태에서 만들어진 라디칼에 대하여 스핀격자 완화시간(spin-lattice relaxation time: T_1)이내에 ESR을 측정하면 스펙트럼상에 변칙적 강도가 나타난다. 그리고 열적 평형상태에 있는 라디칼이라도 T_1 에 비하여 아주 빠른 속도로 재결합 반응이 일어날 때 스핀 선택성이 있어 미반응된 라디칼의 분포는 열적 평형에서 벗어나게 된다. 이때에도 CIDEP 스펙트럼에 변칙적인 강도가 나타난다.

스핀분극된 라디칼이 만들어질 때 그들이 삼중항 상태(triplet state)에서 만들어지면 Triplet Mechanism(TM)이라 하고, 이중항(doublet) 또는 일중항(singlet) 상태에서 만들어 지면 Radical Pair Mechanism(RPM)이라 한다^{1,10}. CIDEP 스펙트럼의 형태에서 알 수 있는 것은 스펙트럼 전체가 emission이면 TM형이고, emission(E)과 enhanced absorption(A)이 혼합되어, E-A 또는 A-E 혼합 스펙트럼으로 나타나면 RPM형이라 한다.

Pulse laser photolysis를 이용하여 광조사 직후에 생성된 p-Benzosemiquinone 라디칼의 CIDEP는 TM형이고, benzophenone에서 생성된 ketyl 라디칼의 CIDEP는 RPM형임이 보고되었다⁶. 그리고, Atkins등과 Wan등에 의하여 방향족 카르보닐 화합물이 광환원반응에서 광조사 직후에 생성하는 반응 중간체 라디칼에 대하여 시간분해 ESR을 측정하여 스펙트럼의 초미세 구조선 전체가 emission 스펙트럼임을 밝히고, TM에 대하여 설명하였다^{6,7}.

일반적으로 TM은 RPM보다 분극 현상이 빨리 일어나고 지속시간도 짧으므로, 측정시간이 빨라야 한다. CIDEP측정에 있어서 TM은 라디칼의 농도가 묽을 때에도 측정이 가능하지만, RPM의 경우는 농도가 진할수록 측정이 용이하다.

본 연구에 사용한 anthraquinone(AQ)은 분자의 대칭성이 좋은 quinone류이며, 광화학 반응에서 폭 넓게 연구되어 있다⁹. 본 연구에서는 AQ를 triethylamine(TEA)과 2-propanol(PrOH) 혼합용매속에 포화시켜 질소 레이저를 사용하여 광조사 직후에 생

성하는 자유라디칼을 시간분해 ESR을 측정하여 CIDEP가 TM형임을 밝혔다. 그리고 CIDEP 스펙트럼의 시간의존성을 분석하여 생성된 라디칼의 종류와, 생성과 소멸에 대한 반응속도론적 고찰을 하였다. CIDEP가 용매와 마이크로파 출력에 의한 영향 등도 조사하였다.

이 론

Triplet Mechanism 이론. AQ는 삼중항 상태(triplet state)의 zero field split에 의하여 T_2 가 T_1 , T_3 보다 높은 준위에 있고, T_1 와 T_3 는 같은 준위에 있다는 것이 알려져 있다⁹. AQ분자는 laser flash에 의하여 들뜬 1중항 상태로 되어, 계간교차(ISC: inter-system crossing)의 속도상수 $K_{ij}(i=x, y, z)$ 가 서로 다를 때 삼중항 부준위(triplet sub-levels)의 분포에 차이가 생겨 스핀분극 현상이 나타난다. 분포에 차이가 생기는 것은 분자계(molecular frame)의 대칭성에 따라 다르다.

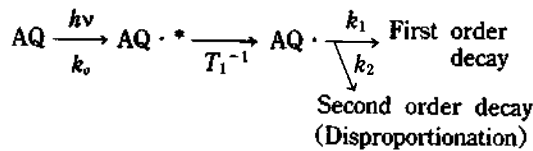
용액 중에서는 분자가 배향회전운동을 하기 때문에 실험계(laboratory frame)에 나타나는 스핀분극이 분자계에 나타나는 스핀분극과 반드시 일치하지 않는다. 실험계에서 스핀분극은 자장속에 둔 알몸 스핀분극(bare spin polarization)과 같이, 삼중항 상태($M_s = +1, 0, -1$)의 분포에 의존한다. 따라서 자장속에서 스핀 분포는 $|+1\rangle$ 에 가장 많고, 여기에 놓여진 홀전자스핀(unpaired electron spin)은 자장 방향으로 분극 한다¹⁰.

삼중항의 스핀분극은 삼중항 완화시간(3T_1)에 의하여 열적 평형에 이르지만, 그 이전에 라디칼이 생성되면, 스핀분극된 라디칼(spin polarized radical)이 된다. 이 라디칼의 스핀분극이 열적 평형에 도달하는데 소요되는 시간을 스핀격차 완화시간이라 한다. 삼중항의 스핀분극은 완화과정과 라디칼 생성반응이 경쟁적으로 일어난다. 라디칼 생성반응이 늦으면 늦을 수록 스핀분극이 완화되고 나서 라디칼이 생성되므로 CIDEP는 나타나지 않는다.

CIDEP의 시간의존성. 복잡한 삼중항의 전자스핀 거동은 밀도 행렬법(density-matrix formulation)에 의하여 이론적으로 취급되었다^{9,10}. Atkins 등은 스핀 Hamiltonian을 이용하여, 삼중항의 전자스핀 밀도 행렬 운동방정식으로부터 삼중항의 초기 스핀

분극(S_{1z})을 나타내었고, CIDEP의 초기 강도 [$P_o(I)$]에 비례하는 것을 유도하였다^{10,11}.

CIDEP 및 흡수 ESR spectra의 시간의존성은 Bloch 방정식에 화학반응계에서 생기는 스핀분극의 감소를 모두 고려하여야 한다. AQ이 광반응이 일어날 때 다음과 같이 진행된다면,



여기서 $AQ \cdot \cdot$ 는 스핀분극된 라디칼이다. $AQ \cdot$ 는 AQ로부터 생성되는 가능한 라디칼들이며, 이들 라디칼의 개수 $n(t)$ 의 시간의존성은

$$dn(t)/dt = k_o(t) - k_1n(t) - k_2n(t)^2 \quad (1)$$

$$dn(t)/dt = k_o(t) - n(t)/T_c \quad (1')$$

$$T_c^{-1} = k_1 + k_2n(t) \approx k_1 \quad (k_1 > k_2) \quad (2)$$

이다. 이러한 관계를 고려하여 수정된 Bloch 방정식은 다음과 같다.

$$dM/dt = LM(t) + F(t) \quad (3)$$

$$L = \begin{vmatrix} (T_2^{-1} + T_c^{-1}) & \Delta\omega & 0 \\ -\Delta\omega & -(T_2^{-1} + T_c^{-1}) & -\omega_1 \\ 0 & \omega_1 & -(T_1^{-1} + T_c^{-1}) \end{vmatrix} \quad (4)$$

$$F(t) = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ f_o(t) \end{vmatrix} \quad (5)$$

$$f_o(t) = P_{oq}T_1^{-1}n(t) + P_o(I)k_o(t) + P_o^*k_2n(t) \quad (5')$$

여기서,

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= \omega_0 - \omega \\ &= (\text{Larmor 주파수}) - (\text{측정자장 주파수}) \\ \omega_1 &= \gamma H_1 (\text{microwave 주파수}) \\ T_2 &\text{는 spin-spin relaxation time} \end{aligned}$$

라디칼의 생성과 소멸을 고려한 CIDEP의 강도를 Bloch 방정식에 의하여 유도하면, CIDEP 강도의 시간의존성은 다음과 같이 된다^{11,13}.

$T_c > T_1$ 의 경우는 느린 라디칼 감소(solw radical

decay)이며, 스핀분극된 라디칼이 relaxation decay (depolarization)가 나타난 다음 kinetic decay가 나타난다. 그리고, 식 (2)에서 $k_1T_1 > 1$ 이고, T_c^{-1} 를 무시하면 식 (3)의 일반해는 식 (6)과 같이 나타난다. 측정 시간범위는 펄스조사시간(pulse time)을 T_p 라고 할 때, $T_p > t > T_1$ 인 조건에서 행하여져야 한다.

$$My(t) = n_o P_o(I) g_y(t) + P_{oq} n(t) [1 + P_o^* T_1 k_2 n(t) / n(0) P_{oq}] G_y(t) \quad (6)$$

여기서, n_o 는 광조사 1회에 생성된 라디칼의 총수로서 $n_o = \int k_o(t) dt$ 이다.

$n(0)$ 는 광조사 초기의 라디칼수, P' 는 RPM 스핀분극이며, k_2 는 second order decay constant로서 $T_1 k_2 < 1$ 이다.

$P_o(I)$ 는 TM에 의한 초기 스핀분극, P_{oq} 는 열평형에서 자화 이므로, $P_o(I) > P_{oq}$ 이다^{12,16,17}.

따라서 식 (6)의 시간의존성은 $g_y(t)$ 에 의하여 나타난다.

$$g_y(t) = (\omega_1/b) \exp(at) \sin(bt) \quad (7)$$

$$a = -\frac{1}{2}(T_1^{-1} + T_2^{-1}),$$

$$b = [\omega_1^2 - \frac{1}{4}(T_1^{-1} - T_2^{-1})^2 + \Delta\omega^2]^{1/2}$$

이다. 용액 중에서는 $T_1 = T_2$ 이므로,

$\Delta\omega = 0$ (on resonance)에서는

$$g_y(t) = \text{Exp}(-t/T_1) \sin(\omega t) \quad (8)$$

$\Delta\omega \neq 0$ (off resonance)일 때는

$$g_y(t) = \omega_1 (\omega_1^2 + \Delta\omega^2)^{-1/2} \text{Exp}(-t/T_1) \sin(\omega_1^2 + \Delta\omega^2)^{1/2} t \quad (9)$$

hfs(hyperfine structure) 중심선에 자장을 고정시키고, CIDEP의 시간변화에 따른 감소곡선을 나타내는 것을 on resonance에서 CIDEP의 감소곡선(decay curve)이라 한다¹⁹⁻²¹.

$T_c < T_1$ 인 경우는 빠른 라디칼 감소(fast radical decay)이다. 이 때는 라디칼의 감소는 보다 빠르거나 거의 같은 시간에 일어난다. 따라서, $T_p < t < T_c$ 에서는 초기 스핀분극된 상태의 CIDEP가 측정된다.

CIDEP 완화 과정의 측정은 시간분해능(time resolution)을 τ 라면, $\tau < t < T_1$ 에서 측정하여야 한다.

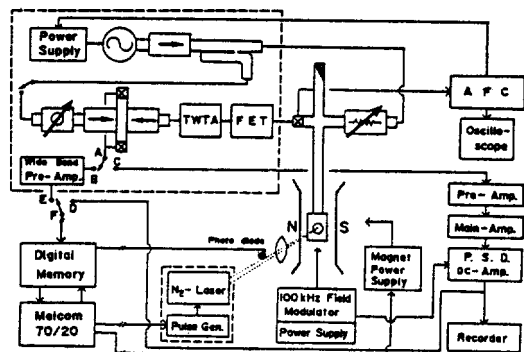


Fig. 1. Block diagram of ESR spectroscopy for laser photolysis. The measurement of the fast decay of CIDEP was done in pathway of A-B-E-F. The slow decay of the ESR absorption spectra was done in pathway of A-C-D-F.

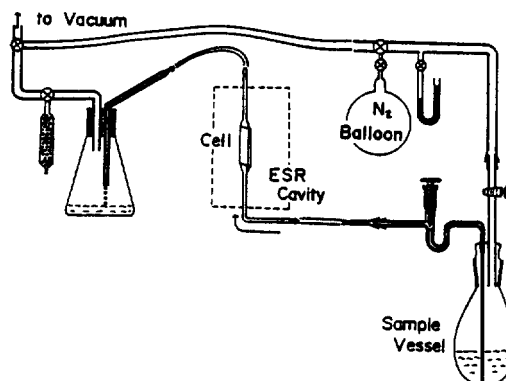


Fig. 2. Schematic diagram of the sample flow-system.

라디칼 감소(kinetic decay)는 100 KHz 자장 변조 (field modulation)를 사용하여, 응답시간(response time) msec로 측정한다.

실험방법

시간분해(time resolved) ESR spectroscopy. 시간분해 ESR에는 두 가지의 측정법이 있다. 첫째는 광조사 직후(μsec 이내)에 스핀분극의 소멸을 측정하는 것이 CIDEP이다. 둘째는 광조사 후(msec)에 스핀분극의 열적 평형상태에 이르러 라디칼의 감소에 따른 ESR 흡수의 변화를 자장 변조를 이용하여 측정하는 것이 ESR 흡수 스펙트럼이다.

본 실험에서 사용한 ESR 분광기는 Fig. 1에 나타내었다²². 이 장치의 특징은 고속 ESR 측정용 장치를 특별히 조립한 것이다. ESR 분광기의 마이크로파(microwave) 회로는 보통의 homodyne 검출기이며, AFC(automatic frequency control)의 사용법을 변형하여 시간분해능(time resolved) 및 응답시간(response time)이 T_1 보다 짧은 시간($\sim\text{nsec}$)에 측정할 수 있도록 개량한 것이 특이하다. CIDEP와 같이 빠른 시간에 측정하여야 할 경우에는 자장 변조를 사용할 수 없기 때문에 신호(signal)가 아주 약하므로 TWTA와 FET 증폭기를 동시에 병렬로 사용하여 시간분해능을 최고 50 nsec까지 가능하게 하였다.

CIDEP 측정은 Fig. 1의 A-B-E-F의 경로를 따라

측정한다. 그리고 ESR 흡수 스펙트럼은 자장 변조를 사용하여 느린시간에 측정하므로 Fig. 1의 A-C-D-F를 통하여 측정한다.

사용한 광원은 질소 레이저($\text{N}_2\text{-Laser}$: Nippon Dynamic Distribution Co. ; Model JS-1000 L)이며, 최대출력 5 m joule/pulse, 펄스폭(pulse width or pulse time ; T_p)은 5 nsec이다. 레이저광을 렌즈로 집광하여 ESR cavity 속으로 유도했다.

시료의 준비. 본 실험에 사용한 용매는 Wako사 특급시약을 다음과 같이 정제하였다.

2-Propenol(PrOH)은 재증류해서 수소화칼슘(CaH_2)을 가하여 진공계(진공도 : 10^{-5} torr)에서 탈기 탈수시킨 다음 진공상태에서 보존했다²³.

Triethylamine(TEA)은 수산화나트륨(NaOH)을 과량 넣어서 1일간 방치한 뒤 여과하여 나트륨을 넣고 80°C 에서 4시간 정도 환류한 다음 다시 청결한 나트륨이 들어 있는 용기로 용액을 옮겨 진공계에서 탈기 탈수시킨 다음 진공상태로 보존하였다²³.

Anthraquinone(AQ)은 벤젠용매에서 재결정한 다음 다시 진공 승화시켜 사용하였다. PrOH 와 TEA 의 혼합비를 10대 1의 혼합용매에 AQ 를 포화시켜도 약 10^{-3} mol 정도 이므로 항상 포화용액이 되도록 하여 사용하였다.

반응물질은 광선에 대하여 민감하게 반응하기 때문에 항상 차광된 상태에서 측정하였다. 그리고 측정할 때는 항상 새로운 시료가 사용될 수 있도록 하기 위하여 시료 유통법(flow method)을 사용하였다. 본 실험에 사용한 장치는 Fig. 2와 같다.

시료 제조는 Fig. 2의 용기 부분에 일정량의 용

질을 넣은 다음 진공 장치에 설치하여 준비된 용매를 일정량씩 진공 증류에 의하여 용기에 넣는다. 진공 상태의 시료 용기를 Fig. 2와 같이 ESR 장치에 설치하여 시료 용기 바깥 부분을 진공 상태로 하여 준비해 둔 질소 기체(순도: 99.999%)로 치환하여 질소 기체의 압력에 의하여 시료가 흐르게 된다.

측 정. 고속시간 분해 측정의 첫째 문제는 시간분해능을 높이는 것이다. 둘째는 신호 강도를 높이는 것이다. 시간분해능을 높이려면 감응시간과 불감시간을 짧게 해야한다. 본 실험장치는 감응시간과 불감시간을 짧게 하기 위하여 장치를 개량하고, 레이저의 잡음을 줄이는데 최선을 다하였다. ESR 측정 장치를 입체회로 부분과 전자회로 부분, 레이저 발전기부분, 데이터 처리부분으로 나누어 잡음을 충분히 차단함으로써 데이터 측정시간(sampling time)을 50 nsec까지 짧게 하였다.

신호 강도는 스핀분극된 라디칼의 농도에 밀접한 관계가 있으므로 레이저 광선이 cavity속의 cell에 정확하게 쏘이게 하는 것과, 생성된 라디칼들이 불순물에 의하여 소멸되지 않도록 주의하여야 했다.

측정에 있어서 마이크로파 출력(microwave power)은 1.41 mW, 0.36 mW 및 0.06 mW에서 측정하였다. 마이크로파 출력이 세거나, cavity의 Q값이 나쁘면 증폭에 포화현상이 나타나므로 측정이 어렵게 되었다. 마이크로파 출력이 세게되면 신호 강도는 높아져도 감소곡선에 Torrey 진동이 나타났다²³.

측정 자장의 범위는 cw ESR의 hfs 전 영역에 걸쳐서 측정하며, 자장의 이동은 컴퓨터에 의하여 펄스 모터(pulse motor)를 움직여 1회 0.06 gauss씩 이동하였다. 매회 측정은 100회 적산하여 처리했다.

결과 및 고찰

Anthraquinone radical anion의 시간분해 ESR. 2-propanol(PrOH)과 Triethylamine(TEA) 10:1 혼합용매에 anthraquinone(AQ)을 포화시킨 용액을 고정시키고, 질소 laser를 충분히 쏘인 다음 라디칼의 농도가 일정하게 되었을 때 cw ESR을 측정하였다. Fig. 3-A는 13개의 초미세구조를 가진 anthraquinone radical anion(AQ⁻)의 스펙트럼으로 초미세분리정수(hyperfine splitting constant: hfsc)가 0.049 mT와 0.098 mT로 측정되었다.

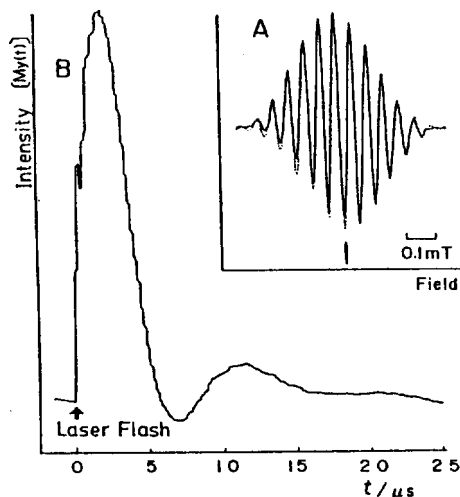


Fig. 3. The spectra of the anthraquinone radical anion produced by the laser photolysis of anthraquinone saturated in the mixture of 2-propanol and triethylamine (10:1) at the microwave power of 1.41 mW. (A) Observed (solid line) and simulated (dotted line) ESR spectra (B) The decay curve of CIDEP observed at the magnetic field as indicated by an arrow in A.

점선의 스펙트럼은 측정된 hfsc를 사용하여 컴퓨터 simulation한 것으로 실측치와 잘 일치하고 있다. AQ⁻의 cw ESR과 CIDEP는 PrOH와 TEA 혼합용매에서 측정이 가능하였으나, 순수한 PrOH 용매나 TEA 용매에서는 관측되지 않았다.

cw ESR의 중심에서 자장을 고정시키고 시료를 돌려 보내면서 CIDEP를 측정하는 것이 Fig. 3-B에 나타나 있다. 5~15 μsec에 나타난 진동파는 마이크로파 출력이 강할 때 나타나는 Torrey 진동(Torrey wiggles)이다²⁶.

Fig. 4는 AQ⁻의 hfs 전영역에서 측정된 CIDEP 감소 곡선을 자장, 시간, 강도의 3차원 그래프이다. 광조사(laser flash) 직후에 나타난 구조가 AQ⁻ 이온의 hfs의 13본선이다. 그래프의 가운데 부분에서 큰 파형으로 나타난 것이 Torrey 진동이다.

마이크로파 출력의 영향. PrOH와 TEA 혼합용매에 AQ를 포화시켜 마이크로파 출력 1.41 mW, 0.36 mW, 0.06 mW에서 CIDEP를 측정하였다. 마이크로파 출력이 강하면 강할수록 신호의 강도는 높았으나 곡선의 가운데서 Torrey 진동이 나타났다. 신호의 강도를 높이기 위하여 마이크로파 출력을 낮추고

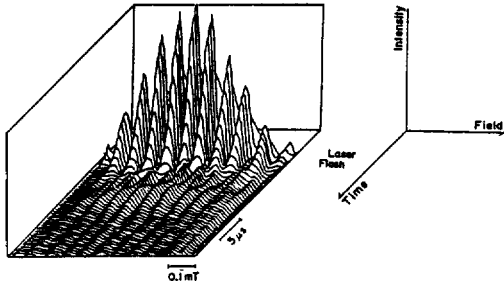


Fig. 4. Three dimensional curve for CIDEP of the anthraemiquinone radical anion in the mixture of 2-propanol and triethylamine (10:1) at the microwave power of 1.41 mW.

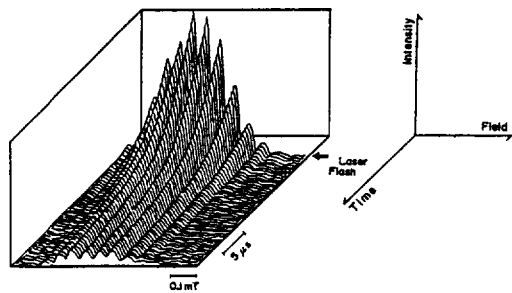


Fig. 5. Three dimensional curve for CIDEP of the anthraemiquinone radical anion in the mixture of 2-propanol and triethylamine (10:1) at the microwave power of 0.36 mW.

TWTA와 FET 증폭기를 동시에 직렬로 연결하여 사용하였다. Fig. 4와 같은 조건에서 마이크로파 출력만 0.36 mW로 낮추어 측정하였더니 Torrey 진동이 나타나지 않았으며 이 때의 3차원 그래프가 Fig. 5이다.

Torrey 진동이 나타나는 원인은 식 (7)에서 지수함수와 사인함수가 복합되어 있기 때문이다. Torrey 진동이 나타나지 않기 위해서는 식 (7)의 b 가 무한히 작아야 한다. 즉,

$$\lim_{b \rightarrow 0} \sin(bt)/b = 1 \quad (10)$$

이므로, 식 (7)은

$$g_r(t) = \omega_1 \exp(at) \quad (11)$$

으로 나타난다.

$b = [\omega_1^2 - \frac{1}{4}(T_1^{-1} + T_2^{-1})^2 + \Delta\omega^2]^{1/2}$ 가 크면 클수록

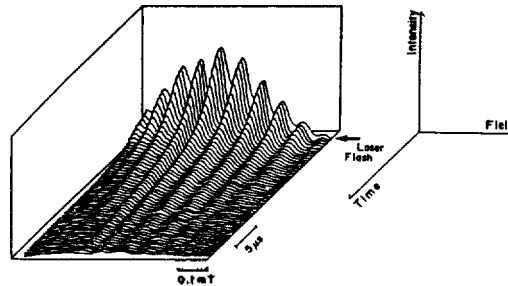


Fig. 6. Three dimensional curve for CIDEP of the anthraemiquinone radical anion in the mixture of 2-propanol and triethylamine (1:1) at the microwave power of 1.41 mW.

수록 Torrey 진동이 크게 나타남으로 on resonance 보다 off resonance에서 Torrey 진동이 크게 나타나는 것은 Fig. 4에서도 잘 나타나고 있다.

용매효과. 혼합용매는 PrOH와 TEA 용적 혼합비가 10 : 1과 1 : 1을 사용하였으며, 1 : 1 혼합용매의 CIDEP는 Fig. 6과 같다.

TEA의 혼합비가 바뀌어도 AQ^- 의 hfsc는 일정하였다. 그러나 Fig. 4보다 Fig. 6의 CIDEP 감소 폭선이 완만하게 나타난 것은 TEA가 많아질 수록 용매의 극성이 증가하여 cavity의 Q값이 나빠져서 분리도와 강도가 떨어진 것이다. 또 다른 이유는 TEA가 전자공여체로서 AQ가 기저상태 또는 들뜬 삼중항 상태에서 C-T 착물(charge-transfer complex)을 쉽게 만들어 곧 소광되기 때문으로 생각한다²⁰.

TEA와 PrOH 혼합용매에서 duroquinone의 광화학 반응에서 생성된 durosemiquinone 라디칼에 대한 CIDEP가 TEA의 양이 증가할 수록 증가하나 50% 이상이 되면 감소한다는 것이 보고되었다²⁸. 그러나, AQ^- 의 CIDEP는 TEA의 양을 변화시켜 보았으나, TEA가 약 10%일 때 신호 강도가 가장 좋았다.

순수한 PrOH 용매에서는 cw ESR이 관측되지 않았으나 CIDEP는 대단히 약하게 나타나 hfsc의 판명이 불가능 하였다. 이는 AQ가 들뜬 삼중항 상태 ($^3AQ^*$)에서 라디칼이 되기 전에 소광되기 때문이다. 순수한 TEA 용매에서 아무런 신호도 관측되지 않는 것은 AQ와 기저상태에서 C-T 착물을 만들기 때문으로 본다.

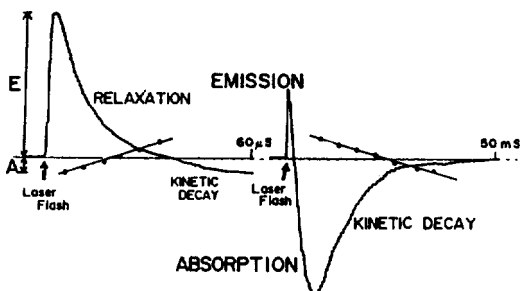


Fig. 7. The spectra of anthraquinone radical anion produced by the laser photolysis of anthraquinone saturated in the mixture of PrOH and TEA(10:1) at the microwave power of 0.36 mW. (A) The decay curve of CIDEP and (B) ESR absorption at the central line of hfs for the $AQ\cdot^-$. The straight line was logarithmic plot of decay curve.

완화시간(T_1)과 일차속도상수(k_1)의 계산. CIDEP의 감소곡선은 일반적으로 지수함수로 감소한다. 그리고 라디칼의 소멸반응에 의한 ESR 흡수 스펙트럼은 라디칼의 소멸반응 차수에 따라 감소한다. $AO\cdot^-$ 의 hfs 중심의 on resonance에서 CIDEP의 시간변화가 Fig. 7과 같다. 레이저광 조사 직후에 나타난 것이 CIDEP 스펙트럼이고 뒷 부분의 흡수영역은 라디칼소멸(kinetic decay)에 의한 ESR 흡수이다. 라디칼의 속도상수를 구하기 위하여 100 kHz 자장변조를 사용하여 늦은 시간에 측정된 것이 Fig. 7-B로서 처음 예리한 신호가 CIDEP이고, 다음 역 위상의 곡선이 라디칼 감소에 의한 ESR 흡수 곡선이다. Fig. 7-A에서 감소곡선의 대수값이 직선을 나타내는 것은 CIDEP의 강도가 지수함수임을 보여주고 있다. hfs의 중심선의 on resonance에서 감소곡선을 마이크로출력의 변화에 따라 측정하여 곡선의 대수함수로부터 얻은 기울기가 유효완화시간(T_{1eff} ; effective relaxation time)이 된다. 유효완화시간이 마이크로파출력 의존성은 식 (7)을 이용하여 유도할 수 있다^{15,16}.

Torrey 진동이 일어나지 않을 조건 즉,

$\omega_1 > \frac{1}{2}(T_1^{-1} + T_2^{-1})$, $\Delta\omega = 0$ 에서, 식 (7)에 Euler의 관계식을 적용하면,

$$g_j(t) = \omega_1(r_- - r_+) [\exp(-r_+ t) - \exp(-r_- t)] \quad (12)$$

이며, $r_{\pm} = \frac{1}{2}(T_1^{-1} + T_2^{-1}) \mp [\frac{1}{4}(T_2^{-1} - T_1^{-1})^2 - \omega_1^2]^{\frac{1}{2}}$

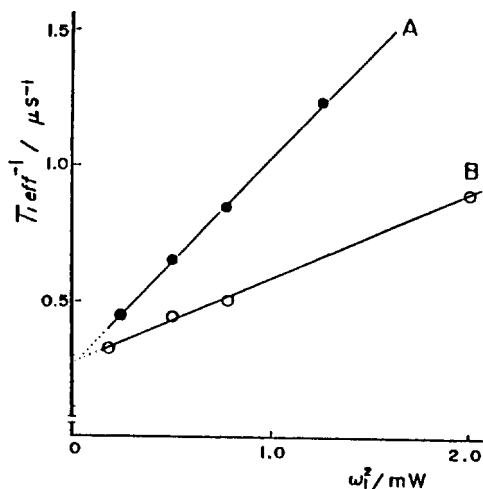


Fig. 8. The dependence of the effective relaxation time on the microwave power in the mixture of PrOH and TEA. A; 10:1, B; 1:1.

이다. 여기서 r_+ 는 유효완화시간의 역수(T_{1eff}^{-1})에 해당하며, 근사법의 해는 다음과 같다.

$$(T_{1eff}^{-1})^{-1} = r_+ = T_1^{-1} + \omega_1^2(T_2^{-1} - T_1^{-1})^{-1} \quad (13)$$

마이크로파 출력에 따른 유효완화시간은 식 (13)에 의하여 Fig. 8과 같이 나타난다.

마이크로파 출력을 영(0)으로 외삽하여 스핀-격자 완화시간(T_1)이 3.8×10^{-6} sec로 얻어졌다. 같은 방법으로 ESR 흡수 스펙트럼으로부터 일차 속도상수(k_1)가 300.0 sec^{-1} 임을 알았다.

결론

AQ가 용매속에서 광환원 반응에 의해 생성하는 $AQ\cdot^-$ 의 시간분해 ESR을 측정한 결과 용매의 종류에 따라 라디칼의 생성 반응메카니즘이 다르게 나타났다. $AQ\cdot^-$ 는 PrOH-TEA 혼합용매에서만 관측되었다. TEA의 양을 증가시키면 CIDEP의 강도가 증가하여 10%에서 가장 좋았으며, 그 이상이 되면 다시 감소하는 현상이 나타났다.

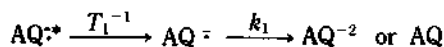
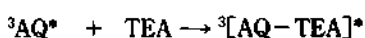
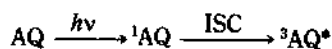
Torrey 진동은 마이크로파 출력이 강하거나, on resonance로부터 벗어나면 일어나기 쉽다. 용액의 농도가 진하거나, cavity의 Q값이 나쁘면 Torrey 진동이 일어나기 어렵다.

PrOH 용매에 몇 종의 quinone이 광환원 반응에서

중성 semiquinone 라디칼이 존재하는 것을 관측한 예가 있다^{28,29}. 그러나, AQ의 경우는 안정된 라디칼의 관측은 되지 않았지만 CIDEP가 약하게 나타나 빠른 시간에 소멸되는 것을 보아 중성 semiquinone 라디칼(AQH·)의 수명이 아주 짧아서 측정이 불가능한 것으로 생각된다. TEA 용매에서는 아무런 라디칼도 관측되지 않았으며 CIDEP도 일어나지 않았다.

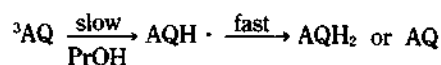
AQ가 용액 중에서 광화학 반응에 의하여 일어나는 반응메카니즘을 다음과 같이 생각하였다. 이는 Cohen 등이 benzophenone과 aromatic ketone들의 광환원 반응에서 밝힌 반응메카니즘과 유사하며^{30,31}, 앞에서 논한 AQ의 광반응에 대한 반응메카니즘과도 잘 일치하고 있다³.

PrOH-TEA 혼합용매에서

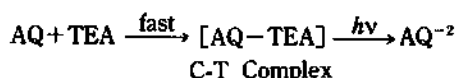


$$T_1^{-1} = 2.6 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}, k_1 = 3.0 \times 10^2 \text{ sec}^{-1}$$

PrOH 용매에서



TEA 용매에서



* : 표는 스핀분극된 상태를 나타낸다.

인 용 문 헌

- L. T. Muus, P. W. Atkins, K. A. McLauchlan and J. B. Pedersen Eds., "Chemically Induced Magnetic Polarization", D. Reidel, Dordrecht, 1977.
- R. W. Fessenden and R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963).
- R. Livingston and R. Zeldes, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1406 (1970).
- R. Zeldes and R. Livingston, *J. Phys. Chem.* **74**, 3336 (1970).
- H. Paul and H. Fisher, *Z. Naturforsch.* **25A**, 443 (1970).
- P. W. Atkins, I. C. Buchanan, R. C. Curd, K. A. McLauchlan and A. F. Simpson, *Chem. Comm.* **513** (1970).
- A. J. Elliot and J. K. S. Wan, *J. Phys. Chem.*, **82**, 444 (1978).
- A. D. Trifunac, M. C. Thurnauer and J. R. Norris, *Chem. Phys. Lett.*, **57**(3), 471 (1978).
- (a) F. Wilkinson, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2569 (1962); (b) K. Kickle and F. Wilkinson, *Trans Faraday Soc.*, **61**, 1981 (1965); (c) K. Hamanoue, K. Yokoyama, Y. Kajiwara, M. Kimoto, T. Nakayama, and H. Teranishi, *Chem. Phys. Letters*, **113**(2), 207 (1985); (d) T. Murao and T. Azumi, *J. Chem. Phys.*, **70**(10), 4460 (1979); (e) T. Murao and T. Azumi, *J. Chem. Phys.*, **72**(8), 4401 (1980).
- (a) P. J. Hore, *Chem. Phys. Lett.*, **69**, 563 (1980); (b) P. J. Hore, C. G. Joslin, and K. A. McLauchlan, *Chem. Soc. Specialist Periodical Report ESR*, **5**, 1 (1979).
- P. W. Atkins and G. T. Evans, *Mol. Phys.*, **27**, 1633 (1974).
- J. B. Pederson, *J. Chem. Phys.*, **59**, 2656 (1973).
- R. W. Fessenden, *J. Chem. Phys.*, **58**, 2489 (1973).
- P. W. Atkins, K. A. McLauchlan, and P. W. Percival, *Chem. Comm.*, **4**, 121 (1973).
- P. W. Atkins, K. A. McLauchlan, and P. W. Percival, *Mol. Phys.*, **25**, 281 (1973).
- P. J. Hore and K. A. McLauchlan, *J. Mag. Reson.*, **36**, 129 (1979).
- P. J. Hore, C. G. Joslin, and K. A. McLauchlan, *Chem. Soc. Rev.*, **8**, 29 (1974).
- P. J. Hore and K. A. McLauchlan, *Rev. Chem. Intermediates*, **2**, 89 (1979).
- P. W. Atkins, K. A. McLauchlan and A. F. Simpson, *Molecular Spectroscopy, Institute of Petroleum*, London, 177 (1967).
- P. W. Atkins, K. A. McLauchlan, and A. F. Simpson, *J. Phys. (E)*, **3**, 547 (1970).
- P. J. Hore and K. A. McLauchlan, *Mol. Phys.*, **42**, 533 (1981).
- D. I. Hong, Ph. D. Thesis, Osaka University, 1985.

23. N. J. Leonard and L. E. Sutton, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1564 (1948).
24. J. F. Counsell and D. H. Everett et al., *Pure Appl. Chem.*, **2**, 335 (1961).
25. J. A. Riddick and W. B. Bunger, *Techniques of Chemistry Vol. II, "Organic Solvents"* John Wiley & Sons, 1970, p. 650.
26. H. C. Torrey, *Phys. Rev.*, **76**, 1059 (1949).
27. P. J. Hore and K. A. McLauchlan, *Chem. Phys. Lett.*, **75**, 582 (1980).
28. S. K. Wong and J. K. S. Wan, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7197 (1972).
29. H. M. Vyas, S. K. Wong, B. B. Adeleke and J. K. S. Wan, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1387 (1975).
30. (a) S. G. Cohen, A. Palola, and G. H. Parsons, *Chem. Rev.*, **73**, 141 (1973); (b) S. Inbar, H. Linschitz, and S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1679 (1982); (c) S. G. Cohen and H. M. Chao, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 165 (1968).
31. J. B. Guttenpan and S. G. Cohen, *J. Org. Chem.*, **38**, 2001 (1973).