

ESR 및 TRESR 分光法에 의한  
Phenanthrenequinone의 光還元反應(I).  
Radical의 超微細分離常數에 미치는 溶媒效果

洪大一\* · 金昌鎭†

啓明大學校 自然科學大學 化學科

† 大邱大學校 自然科學大學 化學科

(1992. 6. 30 접수)

A Photoreduction of  
Phenanthrenequinone by ESR and TRESR Spectroscopy(I)  
— Solvent Effect on Hyperfine-Splitting Constant of Radicals —

Daeil Hong\* and Chang Jin Kim†

Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

† Department of Chemistry, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea

(Received June 30, 1992)

**요 약.** 유기용매인 2-propanol, 2-pentanol 또는 benzene에 triethylamine을 혼합시켜 phenanthrenequinone을 포화시킨 용액에 Excimer laser(XeCl)를 쏘인 광환원반응에서 생성된 음이온 라디칼의 초미세 분리상수를 전자스핀 공명분광법과 시간분해 전자스핀 공명분광법을 이용하여 얻었다. 그 결과 초미세분리상수  $A_{H1}$ 과  $A_{H2}$ 는 2-propanol에서 1.662, 0.378, 2-pentanol에서 1.602, 0.361 G이었고, benzene에서는  $A_{H1}$ 은 1.518 이었다. 이와같이 혼합용매의 극성이 감소함에 따라 초미세 분리상수는 감소하였고, 비극성인 벤젠 혼합용매하에서는 자기적 등가양성자에 의한 작은 초미세분리( $A_{H2}$ )는 측정할 수 없었다. 특히 2-pentanol과 triethylamine과의 3:1 혼합용매하에서 triethylamine radical(TEA·)이 0.15~0.30  $\mu$ s 시간범위의 시간분해 전자스핀공명 스펙트럼에서 phenanthrenequinone 음이온 라디칼과 함께 측정되었다. 이와같은 용매효과의 시간분해 전자스핀공명 스펙트럼의 측정 결과로부터 불안정한 짧은 수명의 반응중간체인 스핀편극된 phenanthrenequinone 음이온 라디칼(\*PQ·<sup>-</sup>)의 존재를 알 수 있었고, 각 혼합용매에서 초미세분리상수를 얻었다.

**ABSTRACT.** The hyperfine splitting constants of phenanthrenequinone anion radical have been determined for the solution of triethylamine with 2-propanol, 2-pentanol or benzene by cwESR and time-resolved ESR methods. The radical anion was produced by photolysis using a pulsed excimer laser. The resulting hyperfine splitting constant  $A_{H1}$  and  $A_{H2}$  are 1.662, 0.378 in 2-propanol, 1.602, 0.361 in 2-pentanol and 1.518 in benzene respectively. The hyperfine coupling constants decrease with the decreasing of polarity of the mixed solvent. The tendency of the variation depends on the polarity of the solvents, thus, making it impossible to observe the magnetic equivalent proton in a mixed solvent of nonpolar benzene. Particularly, time-resolved ESR spectrum of triethylamine radical (TEA·) has been observed in 0.15~0.30  $\mu$ s from the solvent of 3:1 with 2-pentanol and triethylamine. Thus from the results of solvent effect, we can suggest that the identification of the unstable short-lived spin polarized phenanthrenequinone anion radical(\*PQ·<sup>-</sup>) proceed through photochemistry.

## 서 론

화학반응 중간체가 반응개시 직후 열적 평형상태에 도달하기 전에 스핀편극 현상이 일어나는 것을 CIDEP(chemically induced dynamics electron polarization)라하는데, 특히 광화학 반응에서 광조사 직후에 생성하는 스핀편극된 라디칼의 CIDEP 현상을 시간분해 전자스핀공명(time-resolved electron spin resonance; TRESR) 분광법으로 측정할 수 있다. 시간분해 ESR의 중요한 목적중의 하나는 반응과정에서 생성되는 상자성 중간체의 확인과 그들의 동력학적 정보를 스핀편극 현상의 측정으로부터 얻는 것으로 처음 Fessenden과 Schuler에 의해 수행되었다.

Phenanthrenequinone(PQ)은 A.R. Meier가 PPP(Parier-Parr-Pople) 분자궤도법으로  $\pi-\pi^*$  전자전이 에너지를 계산한 결과,  $321 \text{ nm}(\epsilon=4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol})$ 에서의 전이는 두 케톤기와 평행인  $C_{2v}$  축으로의 Z-편극성분에 의한 것이며<sup>2</sup>, 아주 낮은온도(15 K)에서 삼중항상태의 전자구조를 연구한 결과 에틸알코올과 같은 극성용매에서는 작은 영자기장분리상수(zero-field splitting constant;  $D=0.1002 \text{ cm}^{-1}$ )를 나타내므로  ${}^3\pi-\pi^*$  특성을 가진다고 하였다<sup>3</sup>. 뿐만 아니라  $C_{2v}$  대칭축을 가진 PQ는  $B_1$  대칭을 갖는 들뜬 단일항( $1 \pi\pi^*$ ) 준위로부터  $C_{2v}$  축과 평행인  $T_2$  부준위로의 계간교차(intersystem crossing: ISC)가 일어나  $T_2$  부준위의 점유수가 크다는 것이 CNDO/S-CI 계산으로부터도 알려져 있다<sup>4</sup>. 또한 실험적으로도 퀴논류는 들뜬 삼중항 상태에서 아민이나 알코올 등과 반응하여 들뜬 삼중항의 중간체 라디칼을 생성한다고 잘 알려져 있다<sup>5</sup>.

K. Maruyama는 환원제로 diethylamine/water를 사용하였을 경우는 PQ 음이온 라디칼의 g값이 2.0049이고 분리상수( $A_H$ )값의 크기가 서로 다른 3 종류의 분리를 볼 수 있었다<sup>6</sup>. 그 이후 그는 액체 암모니아 용매하에서 칼륨금속에 의하여 환원된 음이온 자유라디칼의 ESR 스펙트럼을 측정할 결과 역시 3종류의 분리상수를 얻었다<sup>7</sup>.

J. K. Kochi 등은 trimethyltin/benzene 계에서는 PQ 라디칼의 g값은 2.0042이고, 초미세분리상수(hyperfine splitting constant; hfsc)는  $A_{H1}(1, 3, 6, 8)=$

$1.87 \text{ G}$ ,  $A_{H2}(2, 4, 5, 7)=0.41 \text{ G}$  이었으므로 PQ 음이온라디칼 중에 2종류의 4개씩의 등가양성자가 있음을 밝혔다<sup>8-10</sup>.

또한 PQ는 전자를 받아 음이온라디칼의 두 케톤기 사이에 비편재화된 홀전자가 용액에서 산소 핵과의 Fermi contact interaction(isotropic hyperfine interaction)을 일으킴으로서 PQ의 탄소원자 위의  $\pi$ -전자밀도에 영향을 주어 hfsc값이 달라진다고 하였다<sup>11</sup>.

우리들은 Anthrenequinone(AQ)이 triethylamine과 2-propanol 혼합용매계에서 광환원 반응에 의하여 생성된 반응중간체의 스핀편극된 음이온라디칼(\*AQ $\cdot^-$ )과 케틸라디칼(\*AQH $\cdot$ )를 확인하였고, 또한 이들의 스핀격자 완화시간(spin-lattice relaxation time;  $T_1$ )과 일차 소멸 속도상수( $k_1$ )를 측정할 바 있다<sup>12</sup>.

스핀편극된 들뜬 단일항 상태의  ${}^1\text{PQ}^*$ 는 계간교차를 거쳐 스핀 점유수(population)가 가장 큰 들뜬 삼중항 상태의  $T_2$  부준위에서 스핀편극이 유발된  ${}^3\text{PQ}^*$ 가 전자주계에 의하여 환원되어 스핀편극된 PQ의 음이온라디칼( ${}^3\text{PQ}\cdot^-$ )이 생성될 것으로 기대된다. 뿐만 아니라 전자주계의 종류나 용매의 극성, 점성도 및 용매와 전자주계와의 혼합비에 따라 반응중간체 라디칼로부터 수명이 서로 다른 종의 라디칼이 생성될 것으로 기대된다. 그러므로 본 연구에서는 PQ의 전자주계인 triethylamine(TEA)이 존재하는 광환원 반응과정에서 2-propanol(2-PROH), 2-pentanol(2-PnOH) 및 benzene(Benz.)과 같은 3가지 용매의 극성에 따른 PQ의 hfsc값의 변화와 중간 생성물인 자유라디칼의 종류를 추적하고자 했다.

## 실 험

본 실험에 사용한 ESR 장치는 시간분해 ESR을 측정할 수 있는 고분해능의 개량된 장치로서 Fig. 1과 같다. 또한 사용한 시약은 Wako사 특급시약 triethylamine, 2-propanol, 2-pentanol 및 benzene 등에 탈수제를 넣어 진공장치(vacuum line; 10 torr)에서 탈기 탈수시켜 보관하고, PQ는 benzene으로 재결정하여 사용했다.

ESR의 측정. 용질 PQ를 Fig. 2(a)와 같이 제작한

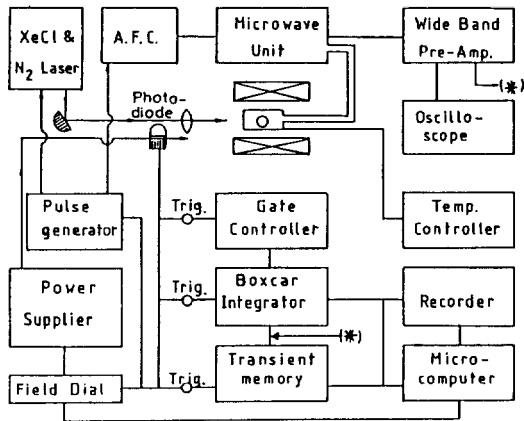


Fig. 1. Block diagram of ESR and TRESR spectrophotometer for Laser-flash photochemical reaction.

ESR 측정용 진공봉입 시료용기 (d) 위치에 넣은 후 (b) 위치를 봉입한다. 이때 사용한 용질의 양은 포화용액( $\sim 10^{-3}$  mol/l)이 되도록 충분히 넣었다. 시료용기를 진공장치에 연결하여 미리 준비해 둔 용매를 진공증류법에 의하여 2-PrOH(3 ml)와 TEA(0.5 ml)를 6:1의 혼합비로 정확하게 측정하여 (e)에 넣은 후 충분히 탈기시킨 다음 (c) 위치를 봉입하여 준비한다.

측정하기 직전에 PQ를 혼합용매에 용해시켜 측정 시료액을 만든다. 시료관을 ESR의 공진기(cavity)에 진동이 없도록 삽입 고정된 후 펄스레이저를 켜면서 20 dB의 마이크로파 출력(microwave power) 하에서 초미세 구조선이 나타나는 전 영역(약 11 Gauss)에 걸쳐 cwESR 스펙트럼을 측정하였다.

이때 사용한 광원은 Lambda Physik Lasertechnik사 제품의 LPX-10인 308 nm의 Excimer laser (XeCl; 110 mJ/pulse)로 7.5 Hz의 반복 펄스(repeating pulse)광이었다.

**TRESR의 측정.** CIDEP 발광스펙트럼은 Fig. 1과 같은 TRESR 분광기를 사용하여 측정하였다. TRESR 분광기는 수명이 짧은 자유라디칼을 순간적으로 측정하므로 신호세기가 약하기 때문에 S/N (signal/noise)비를 높이기 위하여 자기장변조(field modulation)를 하지 않고, Homodyne형 검출기에서 직접 증폭하여 측정할 수 있도록 개량하였다. 이 검출기는 시간분해능과 응답시간을 스핀격자 완화

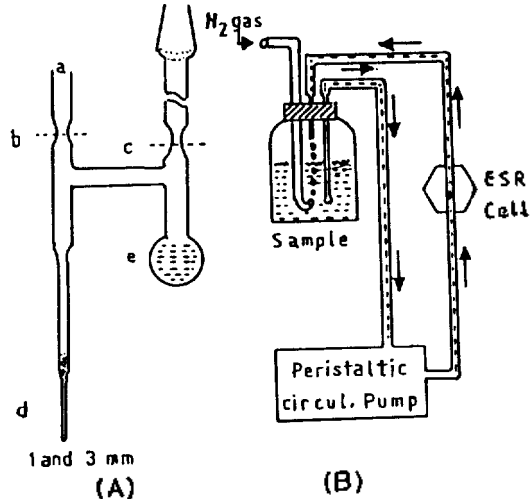


Fig. 2. (a); Apparatus for the sample preparation by vacuum sealing method, (b); Flow system for the flowing of sample solution used at TRESR method.

시간( $T_1$ )보다 짧은 시간에 측정할 수 있도록 개량한 것이 특징이다. 이때 신호세기가 아주 약하므로 Wide-band preamplifier(NF Electronic Instrument Model BX-31)로 증폭하고, 박스카적분기(boxcar integrator)로 신호세기를 256회 반복 적산처리하여 평균화된 신호응답을 디지털메모리에 기록한다.

측정시간(sampling time)은 레이저를 켜는 동안 가장 많이 라디칼이 생성하는 시간영역으로 조절했다. 또한 레이저를 켜이면서 TRESR 스펙트럼을 측정할 때는 오랜 시간이 걸리며 많은 시료가 필요하기 때문에 시료유통장치 Fig. 2(b)를 사용하여 질소기류 하에서 시료를 흘리면서 측정했다.

시료의 유속과 반복펄스 속도를 조절하여 TRESR 신호의 S/N 비가 가장 좋은 조건을 찾아 11 G 및 60 G의 자기장 범위에 걸쳐 0.625 G/min의 이동속도로 TRESR 스펙트럼을 측정했다.

이때 사용한 혼합용매는 2-propanol 혹은 benzene의 triethylamine과의 혼합용매는 혼합비를 6:1로 하고 2-PnOH과 TEA과의 혼합용매는 12:1, 6:1, 3:1의 3가지 혼합비로 혼합하여, 광조사 후 0.4~0.8  $\mu$ s 및 0.15~0.30  $\mu$ s의 시간범위에서 TRESR 스펙트럼을 측정했다.

2-PrOH와 TEA의 혼합용매(v/v; 6:1)로 PQ의 포화용액( $10^{-3}$  mol)을 만들어 Fig. 2(a)의 ESR 진공

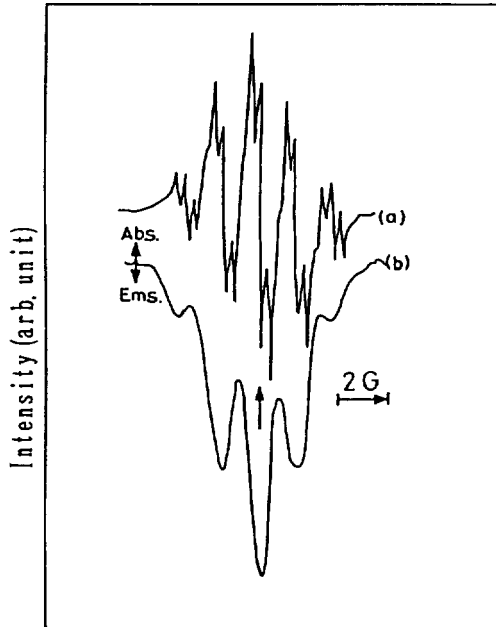


Fig. 3. (a) The ESR spectrum, (b) The TRESR spectrum of spin polarized phenanthrenequinone radical anion ( $^*PQ^-$ ) at  $0.4\sim 0.8\ \mu s$  after laser-flaser in the mixture (v/v%; 6:1) of solvent with 2-propanol and triethylamine.

붕입 시료용기에 넣고 ESR 공진기에 장치시킨 다음 펄스 레이저를 충분히 조사시켜 cwESR을 측정했다. 이때 사용한 마이크로파의 출력은 20 dB이며, 측정 자기장 범위는 DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)의 중심 자기장을 기준으로 하여 약  $\pm 5\text{ G}$ 의 영역이었다. 그 결과, Fig. 3(a)와 같은 초미세구조(hyperfine structure; hfs)를 가진 cwESR 스펙트럼을 얻었다.

측정된 초미세 분리상수는  $A_{H1}=1.661$ ,  $A_{H2}=0.387\text{ G}$  이었으며, 이와같이 중심 자기장으로부터 완전 대칭이고 두 종류만의 초미세분리를 나타낸 ESR 스펙트럼이 측정된 것으로 보아, 생성된 라디칼은  $^*PQ^-$ 임을 알 수 있다<sup>13</sup>.

또한 Fig. 2(b)의 시료 유통기구를 사용해 시료를 일정속도로 흘리면서 레이저를 조사시켜 광조사 직후에 생성되는 스핀편극된 자유라디칼의 신호를 복스카 적분기에서 얻은 CIDEP 스펙트럼이 Fig. 3(b)이다. CIDEP 스펙트럼은 cwESR 스펙트럼처럼 완전히 분리되지 않고 5개 선으로 나타났으며, 작은

값의 hfs에 의한 분리는 측정되지 않았다. 이 스펙트럼은 전체가 방출스펙트럼이고 그 세기비가 1:4:6:4:1인 것으로 보아 삼중항 상태에서 스핀편극된 라디칼( $^*PQ^-$ )이 생성되었음을 알 수 있다<sup>14,15</sup>. 위의 2-PrOH-TEA 혼합용매에서 Fig. 3(a)에서 측정된 ESR 스펙트럼이 PQ의 음이온 라디칼의 스펙트럼으로 생각했을 때, PQ는 구조적 등가인 양성자가 2개씩 4종류의 8개 양성자를 가지고 있으나, 이들 양성자들은 4개씩 2종류의 양성자가 자기적 등가를 가지므로, 사실상 hfs는 2종류인 것과 같다. 따라서 한 종류의 4개의 수소 원자에 의해 세기가 1:4:6:4:1로 분리되고, 다시 다른 종류의 4개의 수소 원자에 의해 같은 비율로 분리되어 1:4:6:4:1, 4:16:24:16:4, 6:24:36:24:6, 4:16:24:16:4, 1:4:6:4:1과 같은 25개 선의 스펙트럼이 나타남을 알 수 있다<sup>16</sup>.

CIDEP에서는 전체의 세기 비가 16:64:96:64:16으로 나타나며, 이는 이론치와 잘 일치하고 있다.

cwESR의 hfs와 CIDEP 스펙트럼에서 얻은 hfs는 서로 잘 일치하며, 또한 이들 스펙트럼으로부터 얻은 hfs를 이용하여 2종의 4개 등가인 hfs를 컴퓨터 시뮬레이션한 Fig. 4와도 잘 일치한다. 또한 Fig. 3, 5, 6은 2-PrOH-TEA, Benz-TEA 및 2-PnOH-TEA의 6:1의 혼합용매에서 광조사 직후에 생성하는  $^*PQ^-$ 을 복스카적분기를 사용하여 측정된 CIDEP 스펙트럼이다. 스펙트럼의 선폭을 비교하면 2-PrOH, 2-PnOH, Benz. 용매의 순서대로 선폭이 좁게 나타났으며, hfs도 조금씩 감소하였다. 이는 각 용매의 극성이 감소함에 따른 현상이라고 볼 수 있으며 이 같은 현상은 benzophenone의 광환원 반응에서 나타난 사실과 유사하다<sup>17,18</sup>.

반면에 2-PrOH보다 훨씬 무극성 용매인 벤젠을 사용한 Benz-TEA 혼합용매에서는 진공붕입 시료 용기를 사용하면 아주 짧은시간 동안 레이저를 쬐어도 생성된 음이온 라디칼이 즉시 소멸되어 변색된 생성물로 되기 때문에 붕입 시료용기를 사용하지 않고 시료 유통장치를 사용하여 측정된 cwESR 스펙트럼은 Fig. 5(a)와 같은  $^*PQ^-$ 의 ESR 초미세구조가 측정되었다. 그러나 여기에서 측정된 초미세 분리상수  $A_{H1}$ 는 1.518 G로 감소하였고, 작은 값의 초미세분리상수  $A_{H2}$ 는 2-PrOH 혼합용매에서

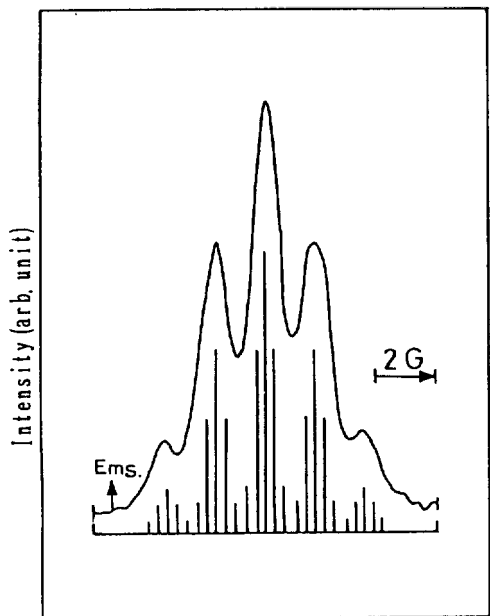


Fig. 4. The reconstruction of an ESR spectrum by computer simulation of  $^*PQ^-$  radical anion at  $0.4\sim 0.8 \mu s$  after laser-flash in the mixture (v/v%; 6:1) of solvent with 2-propanol and triethylamine.

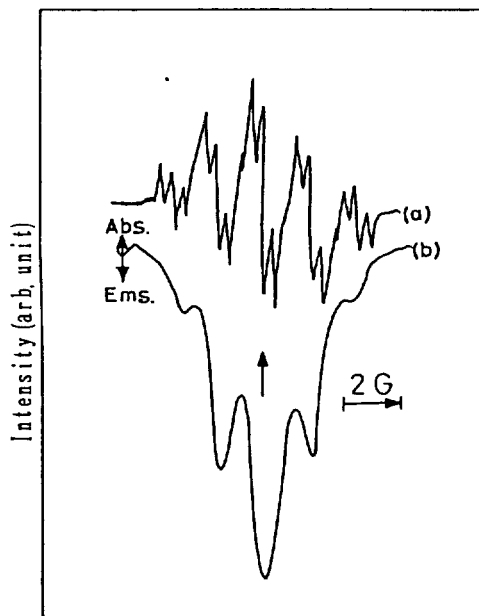


Fig. 6. (a) The ESR spectrum, (b) The TRESR spectrum of  $^*PQ^-$  radical anion at  $0.4\sim 0.8 \mu s$  after laser-flash in the mixture (v/v%; 6:1) of solvent with 2-pentanol and triethylamine.

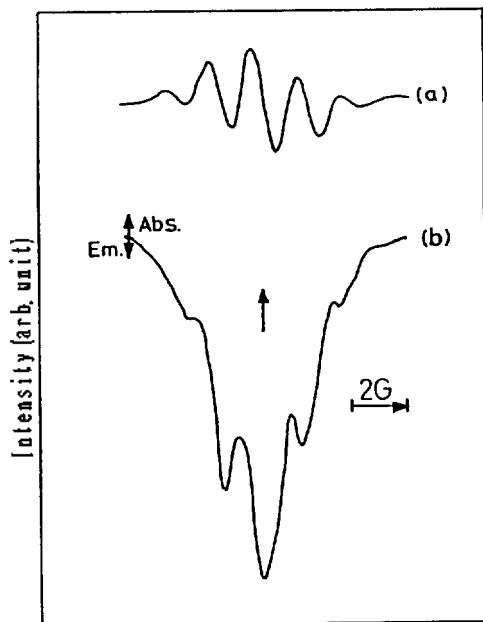


Fig. 5. (a) The ESR spectrum, (b) The TRESR spectrum of  $^*PQ^-$  radical anion at  $0.4\sim 0.6 \mu s$  after laser-flash in the mixture (v/v%; 6:1) of solvent with benzene and triethylamine.

보다 아주 불안정하여 측정할 수 없었다. 이는 무극성 용매에 의한 PQ의  $\pi$  전자밀도의 감소에 의한 것으로 PQ와 벤젠은 같은 평면구조로 벤젠고리를 갖는 용매에서는 PQ의 벤젠고리의  $\pi$  전자의 비편재화가 일어나기 쉽기 때문이라 생각된다<sup>19</sup>.

그 결과 다른 용매에 비하여  $A_{H1}$ 의 값이 감소하였으며,  $A_{H2}$ 의 값에 대한 cwESR 스펙트럼의 분리도와 감도가 떨어져 어깨띠의 결가지가 측정되었으나, 작은  $A_{H2}$ 에 의한 예리한 분리는 측정할 수 없었다. 뿐만 아니라  $^*PQ^-$  라디칼의 생성에 의한 CIDEP 현상을 나타내 주는 Fig. 5(b)의 TRESR 스펙트럼이 측정되었는데, 이 스펙트럼에서는 벤젠보다 점성도가 4배 혹은 8배 정도 큰 2-PrOH나 2-PnOH 용매하에서는 볼 수 없었던 중심 자기장의 좌우 극저자기장과 고자기장 측의 스펙트럼 세기가 비대칭으로 나타난 것은 무극성 용매에서는 순편극(Net polarization)에 의한 완전발광의 스펙트럼에서 단일항과 삼중항 상태간의  $S-T_0$  혼합에 의한 약간  $E^*/A$  형의 CIDEP 스펙트럼으로 변화되어 나타났기 때문으로 생각된다<sup>20</sup>.

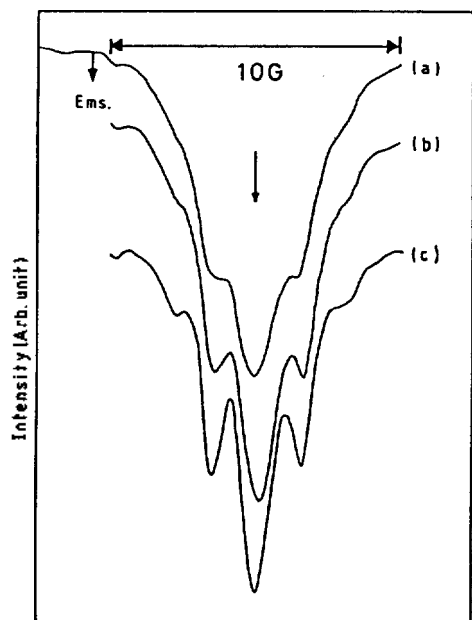


Fig. 7. The variation of resolution for the TRESR spectra of  $^*PQ^-$  radical anion according to gate-width at (a)  $0.0\sim 0.2\ \mu s$ , (b)  $0.2\sim 0.4\ \mu s$ , (c)  $0.4\sim 0.8\ \mu s$  after laser-flash in the mixture (v/v%: 12:1) of solvent with 2-pentanol and triethylamine.

2-pentanol을 사용한 6:1의 2-PnOH-TEA 혼합 용매계에서  $0.4\sim 0.8\ \mu s$  시간에 측정된 Fig. 6(a)의 ESR 스펙트럼과 Fig. 6(b)의 CIDEP 스펙트럼의 세기는 완전한 대칭을 나타냈고, 초미세분리상수  $A_{H1}$ 의 값은  $1.602\ G$ , 작은 초미세분리상수  $A_{H2}$ 의 값은  $0.361\ G$ 으로 측정되었다.

또한 2-PnOH의 경우는 벤젠이나 2-PrOH보다 점성도와 극성이 매우 크므로 스핀편극한 라디칼이 완화되어 바닥상태의 라디칼로 방출될 때의 스핀스핀 교환속도가 감소하기 때문에 약간 ESR 선폭이 넓게 나타났다<sup>21</sup>. 뿐만 아니라 2-PnOH와 TEA의 혼합비가 12:1인 높은 점성도의 혼합용매에서 측정된 CIDEP 스펙트럼 Fig. 7(c)는  $0.4\sim 0.8\ \mu s$ 의 늦은 시간에 측정된 것으로 들뜬 삼중항의  $^*PQ^-$  라디칼의 생성이 가장 많아 (a)와 (b) 스펙트럼보다 세기가 강하고 분리가 좋은 시간분해 CIDEP 스펙트럼이 나타난 것으로 볼 수 있다. 혼합용매 중의 TEA의 농도를 높여 2-PnOH과의 혼합비를 6:1과 3:1로 하여 용매의 극성과 점성도를 낮추어 같은

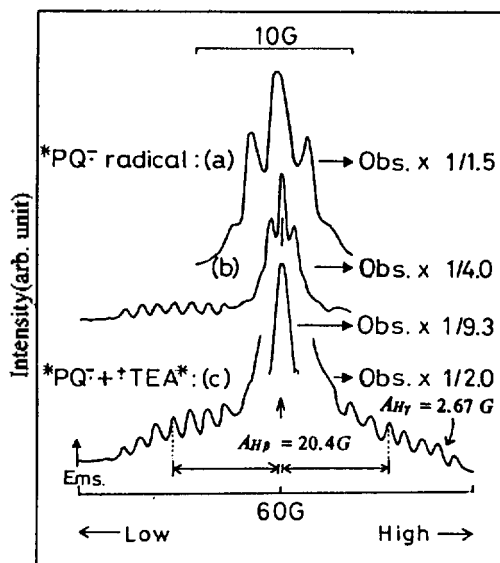


Fig. 8. The change of TRESR spectra for the spin polarized  $^*PQ^-$  radical anion and triethylamine radical ( $^*TEA$ ) according to the polarity in the mixture (a) 12:1 at  $0.4\sim 0.8\ \mu s$ , (b) 6:1 at  $0.15\sim 0.30\ \mu s$ , (c) 3:1 at  $0.15\sim 0.30\ \mu s$  of solvent with 2-pentanol and triethylamine.

실험을 하였다. 이때 60 G의 넓은 자기장 영역에서 12:1의 혼합용매에서 보다 광 조사 후 짧은 시간 ( $0.15\sim 0.30\ \mu s$ )에 측정된 CIDEP 스펙트럼은 Fig. 8의 (b) 및 (c)와 같은 형태로 변화하였다. 이는  $^*PQ^-$  라디칼의 수명보다 2~3배 더 짧은 새로운 라디칼이 넓은 자기장 영역에서 나타난 것으로 볼 수 있다. 이 약한 세기의 스펙트럼을 정확히 추적하기 위하여 용매의 혼합비를 6:1로 하고 강도를 높여  $0.15\sim 0.30\ \mu s$ 의 짧은 시간에 측정했을 때, 혼합용매의 TEA의 농도가 높아짐에 따라,  $^*PQ^-$  라디칼의 다섯개의 CIDEP 피크 중에 Fig. 8(b)와 같이 방출 세기가 강한 세개의 피크와 더불어 중심 자기장으로부터 약 20 Gauss의 저자기장 영역에서  $^*PQ^-$  라디칼의 방출세기보다 아주 약한 7개선의 스펙트럼이 측정되었다.

같은 시간 범위에서 더욱 더 TEA의 농도를 높인 3:1의 혼합용매에서 강도를 6:1의 혼합용매에서 보다 2배 정도 더 올려 측정된 (c)의 스펙트럼은 중심 자기장의 좌우 5 Gauss의 범위내에서 측정되었던  $^*PQ^-$  라디칼의 CIDEP 스펙트럼은 아주 높은 방

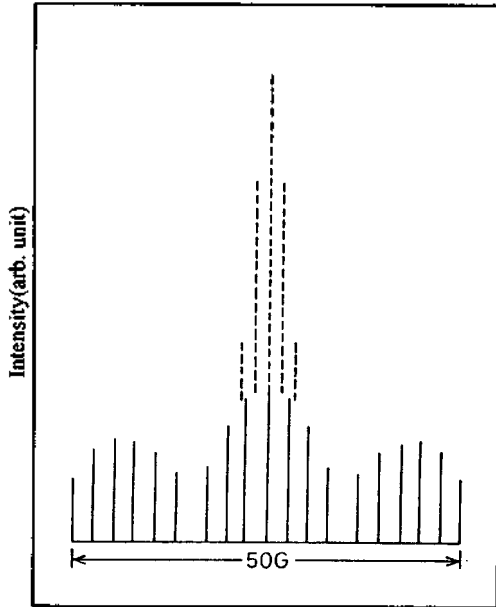


Fig. 9. The stick plot is based on the mixed hyperfine structure of phenanthrenequinone anion radical and triethylamine radical.

출세기를 가져 분리되지 않은 단일 스펙트럼으로 변화하였다. 동시에 고자기장 측에서도 저자기장 측에 측정된 것보다 조금 약한 세기의 스펙트럼이 나타난 것은 TEA의 농도가 더욱더 증가한 결과 극성이 감소하여 역시  $S \cdot T_0$  혼합에 의한 약한 라디칼쌍 메카니즘의 기여로 인한  $E^*/A$ 형의 스펙트럼이라 볼 수 있다<sup>20</sup>.

이와같은 사실로 미루어보아 Fig. 8의 (c) 스펙트럼은 PQ 음이온 라디칼의 CIDEP 스펙트럼에 중첩되어 측정된 TEA 라디칼( $\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ )의 스펙트럼일 것으로 해석된다.

왜냐하면 자기장 중심으로부터  $A_{\text{Hb}}$ 에 의한 약  $\pm 20.4$  G의 저자기장과 고자기장에서  $A_{\text{Hr}}$ 에 의한 2.67 G의 초미세분리와 20 : 29 : 32 : 31 : 31 : 22 : 24의 세기비로 측정된 Fig. 8(c)의 7개의 방출 피이크는 TEA 라디칼을  $A_{\text{Hb}}(1)=14.7$ ,  $A_{\text{Hb}}(3)=20.4$ ,  $A_{\text{N}}(1)=5.6$  및  $A_{\text{Hr}}(4)=2.67$  G의 분리상수 값과 PQ 음이온 라디칼의 분리상수  $A_{\text{H1}}=1.602$ ,  $A_{\text{H2}}=0.361$  G로 시뮬레이션 한 Fig. 9의 초미세 구조와 잘 일치한다.

이들 두 라디칼의 시뮬레이션 스펙트럼 Fig. 9에서 중심부의 점선으로 나타난 PQ 음이온 라디칼의 강

Table 1. Hyperfine splitting constants (G) of  $\text{PQ}\cdot^-$  and TEA $\cdot$  radicals in mixed solvent with triethylamine and solvents

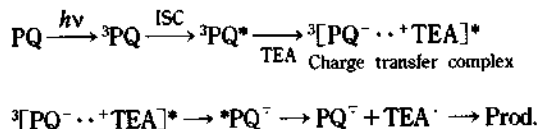
Solvent	2-PrOH	2-PnOH	Benz.
$A_{\text{H1}}(4)$	1.662	1.602	1.518
$A_{\text{H2}}(4)$	0.378	0.361	
$A_{\text{Hb}}(3)$		20.40	
$A_{\text{Hr}}(4)$		2.67	

In bracket is number of equivalent protons.

도가 실선으로 표시한 TEA 라디칼의 초미세구조 선에 중첩될 때, 한쪽 자기장 끝에서 중심 자기장 까지의 강도비는 1 : 4 : 7 : 8 : 1 : 7 : 4 : 4 : 10 : 1 : 20 : 29 : 32 : 31 : 28 : 3 : 22 : 12 : 12 : 24 : 3 : 36 : 45 : 48이다. 그러나 Fig. 8(c)의 측정된 스펙트럼에서는 TEA 라디칼의 자기장 중심에서의 분리는 PQ 음이온 라디칼의 아주 강한 방출세기의 단일 피이크와 중첩되어 분리되지 않았으며, 또한 중심자기장에서부터 약  $\pm 25$  G보다 넓은 자기장 부근에서 나타날 것으로 생각되는 피이크는 세기가 아주 약하여 분리가 좋지 않아 도시하지 않았다.

이와 같은 결과는 benzophenone을 cyclohexane 이나<sup>22</sup> acetone을 benzene 용매하에서<sup>23</sup> TEA에 의하여 광환원반응 결과 생성되는 benzophenone의 케틸라디칼과 함께 TEA 라디칼이 나타내는 CIDEP 현상과 매우 유사하며, D.E. Wood 등이 alkylamine을 adamantane matrix에 트랩시켜 X-선을 포입으로서 생성시킨 TEA 자유라디칼의 EPR 연구 결과와도 잘 일치한다<sup>24</sup>. 본 연구의 실험 장치와 측정조건으로서는 두 라디칼의 ESR 강도의 차가 아주 크고, 수명과 자기장 중심이 거의 비슷한 이들 라디칼의 혼합으로 말미암아 TEA 라디칼만의 분리 검출은 못하였으나, 우리들의 측정 조건에서 TEA 라디칼이 존재하여 PQ 음이온 라디칼과 함께 검출되었다. 본 연구의 각 혼합용매에서 얻어진 PQ 음이온 라디칼과 TEA 라디칼의 초미세 분리상수 값은 위의 표와 같다.

이상과 같은 해석으로부터 phenanthrenequinone의 광환원 반응에 의한 ESR 및 TRESR 스펙트럼에서 측정된 중간체 자유라디칼의 생성반응을 다음과 같이 제안한다.



본 연구를 위하여 시설의 이용에 협조해 주신 일본 대판대 이학부 桑田敬治 교수께 감사를 드립니다.

### 인용문헌

1. R. W. Fessenden and R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963).
2. A. R. Meier and G. H. Wagniere, *Chemical Physics*, **113**, 287~307 (1987).
3. H. Shimoishi, S. Teru-kubota, K. Akiyama, and Y. Ikegami, *J. Phys. Chem.*, **93**, 5410 (1989).
4. A. Kuboyama, Y. Kozima, and Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3635 (1982).
5. V. A. Kuz'min, A. P. Darmanyan, and P. P. Levin, *Chem. Phys. Lett.*, **63**, 509 (1979).
6. K. Maruyama, S. Suzue, and J. Osugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1161~1162 (1971).
7. K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**(4), 553~558 (1974).
8. K. Mochida, J. K. Kochi, K. S. Chen, J. K. S. Wan, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2927 (1978).
9. J. K. Kochi, K. S. Chen, J. K. S. Wan, *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 557 (1980).
10. K. S. Chen, J. K. S. Wan, and J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1726~1731 (1981).
11. H. M. McConnell and D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.*, **28**, 778 (1958).
12. D. Hong and K. Kuwata, *J. Kor. Chem. Soc.*, **34**(5), 404~412 (1990).
13. S. Arimitsu, H. Masuhara, N. Magta, and H. Tsubomura, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1255~1259 (1975).
14. P. W. Atkins, I. C. Buchanan, R. C. Curd, K. A. McLauchlan, and A. F. Simpson, *Chem. Comm.*, 513 (1970).
15. A. J. Elliot and J. K. S. Wan, *J. Phys. Chem.*, **82**, 444 (1978).
16. J. E. Wertz and J. R. Bolton, "Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Application", McGraw-Hill Book Company (1972).
17. J. D. Simon and K. S. Peter, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6542 (1982).
18. M. Hoshino and H. Sizuka, *J. Phys. Chem.*, **91**, 714 (1987).
19. Inbar S. Linschitz and H. Cohen, S. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1419 (1980).
20. A. Kawai, T. Okutsu, and K. Obi, *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 213 (1990).
21. G. Winter and U. Steiner, Ber. Bunsenges., *J. Phys. Chem.*, **84**, 1203 (1980).
22. K. Miyagawa, Y. J. I. Haya, and H. Murai, *The Chemical Society of Japan*, **8**, 1358 (1989).
23. K. Tominaga, S. Yamauchi, and N. Jirota, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5160~5165 (1988).
24. D. E. Wood and R. V. Llovd, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3932~3942 (1970).