

N,N-dimethylaniline에 의한 Coumarin 색소분자의 형광 소광

朴菊熙 · 姜太宗*
대구대학교 화학과
(1997. 10. 22 접수)

Fluorescence Quenching of Coumarin Laser Dyes by *N,N*-dimethylaniline

Gukhee Park and Tai Jong Kang*

Department of Chemistry, Taegu University, Kyongsan 712-714, Korea
(Received October 22, 1997)

요 약. 여러 가지 용매에서 *N,N*-dimethylaniline에 의한 coumarin 153과 coumarin 481 분자의 형광소광효과를 조사하였다. 소광속도상수와 분자의 확산속도상수간의 관계로부터 소광과정이 분자의 확산과 어느 정도 상호연관성을 갖고 있음을 알 수 있었다. slip boundary 조건 보다 stick boundary 조건을 적용하였을 때 분자 확산 속도상수와 실험적인 소광속도상수와의 차이가 작게 나타났다. cyclohexane 과 같은 비극성용매에서의 소광속도 상수는 이론적인 확산속도상수 값과 오차범위 내에서 거의 일치하였으나 acetonitrile과 같은 극성용매에서는 소광속도상수는 확산속도상수보다 일관되게 작게 나타났다. 이것은 coumarin 분자의 형광소광이 분자간 확산에 의한 충돌 뿐만 아니라 분자내 전하분리와 같은 과정에 의해서도 진행되는 것으로 해석할 수 있다.

ABSTRACT. Fluorescence quenching of coumarin 153 and coumarin 481 with *N,N*-dimethylaniline in various solvents was investigated. Quenching rate constants are related to diffusion-limited rate constants to some extent. It is noted that smaller discrepancy was observed between the diffusion-limited rate constant and the experimental quenching rate constant when the stick boundary condition rather than the slip boundary condition was applied for estimating the diffusion coefficients. In nonpolar solvent like cyclohexane fluorescence quenching is adequately explained by the diffusion controlled process within the experimental error, but in acetonitrile the quenching rate constant was estimated to be consistently smaller than the diffusion limited rate constant. This may suggest that fluorescence quenching of coumarin dyes be affected not only by the molecular diffusion but also by the intramolecular process such as charge separation.

서 론

용액상태의 이분자반응은 한 반응물이 다른 반응물에 접근하면서 시작된다. 반응물이 서로 접근하여 충돌하는 순간 바로 반응이 일어날 수도 있지만 실제 반응이 완성되기까지는 반응물사이에 여러 번 충돌이 일어날 수 있는데, 이것은 주위의 용매분자들이 반응물을 에워싸서 충돌 후 서로 멀어지는 것을 방지하는 이른바 바구니효과(cage effect)에 기인하기 때문이다. 만약에 반응의 활성화 에너지가 크다면 측정된 반응속도는 일반적인 Arrhenius 속도 식으로 주어질 것이다. 즉 반응속도는 반응물들의 공간적

배치에 관련되는 인자(A-factor)와 활성화에너지를 포함하는 볼츠만 인자의 곱으로 주어질 것이다. 반면 반응의 활성화 에너지가 매우 작다면 단 한 번의 충돌로도 반응이 완결될 확률이 매우 높아질 것이며 이 경우 반응속도는 반응물간의 확산속도에 의하여 지배될 것이다. 용액상태의 분자간 에너지 전이나 여기 분자의 형광소광은 이분자 반응과 같은 확산에 의한 분자간 충돌에 의하여 설명되어질 수 있다. 광물리적 관점에서 볼 때 확산에 의해서 지배되는 여러 가지 과정들 중에는 에너지 전이, 불순물에 의한 소광, 농도에 의한 소광 등이 있다. 용액에서 확산에 의하여

반응속도가 결정되는 경우는 보통 Smoluchowski 이론으로 설명된다.¹ 이 이론에 의하면 반응속도상수는 분자의 크기, 확산계수등과 연관되어 진다.

Coumarin 분자의 유도체들은 광여기에 대하여 비교적 안정하고 형광수득율이 커서 색소레이저의 이득매질로 많이 사용되어 왔으며^{2,3} coumarin 유도체들의 물리화학적 성질에 대하여 다양하게 연구되었다.⁴ Coumarin의 유도체들 중 바닥전자상태와 여기 전자상태에서의 쌍극자 모멘트 차이가 큰 분자들은 분자수준의 용매동력학 연구에도 응용되었다.^{5,6} Coumarin 유도체들 중에 아미노기를 갖는 분자는 극성용매에서 형광수득율이 크게 감소하는 특성이 있다. 또 coumarin 분자의 dimethylaniline 용액은 형광을 거의 방출하지 않는다는 연구결과가 최근에 발표되었으며 이 경우 coumarin 분자의 형광이 분자간 전자이동(intermolecular electron transfer)으로 인하여 매우 효과적으로 소광된다고 설명하고 있다.^{7,8} 반면 coumarin 고리의 7번 탄소에 아미노기를 갖는 coumarin 유도체의 경우 아미노기가 전자주개로 coumarin 고리는 전자받개로 작용하여 분자내 전하이동(intramolecular charge transfer)과 함께 아미노기가 회전하여 소위 TICT(twisted intramolecular charge transfer) 상태가 형성되는 소광 과정이 존재할 수도 있다.⁹ 이러한 가능성은 N, N-dimethylaminobenzonitrile과 같은 분자에 대하여 집중적으로 연구가 되어 있으며^{10,11} aminocoumarin 분자에 대해서는 형광소광 메커니즘에 대한 명확한 이해가 아직 부족한 상황이다. 본 연구에서는 여러 가지 용매에서 N, N-dimethylaniline을 소광분자로 사용하여 coumarin 유도체의 형광 소광반응을 연구하였으며 소광속도상수를 Smoluchowski 이론과 비교하여 소광과정이 분자들의 확산과 어떤 연관성을 갖고 있는지를 조사하였다.

분자확산에 의한 반응속도상수

분자의 여기 에너지 이완은 일반적으로 복사전이(radiative)와 비복사전이(nonradiative) 두 가지 방식으로 진행된다. 복사전이 방식으로 형광만이 유일하게 존재한다고 가정할 때 흡수된 에너지가 형광으로 나타날 효율은 형광속도상수가 클수록 비복사전이의 속도상수는 작을수록 높아지며, 외부에서 가해준 소광분자나 불순물의 존재에도 커다란 영향을 받는

다. 소광분자의 존재 하에서 형광효율 ϕ 는 다음과 같은 Stern-Volmer 식으로 주어진다.

$$\phi = \phi^0 \left(1 + \frac{k_q}{k_r + \sum k_{nr}} [Q] \right) = \phi^0 (1 + \tau_0 k_q [Q]) \quad (1)$$

여기서 k_r 은 형광속도상수, $\sum k_{nr}$ 은 모든 비복사전이 경로에 대한 속도상수의 합을 나타낸다. ϕ^0 및 τ_0 는 각각 소광분자가 존재하지 않을 때의 분자의 형광효율과 형광수명시간을 나타내고, $[Q]$ 는 소광분자의 농도를 나타낸다. 이 식에 의하면 소광분자의 농도에 대한 형광효율의 비는 일차함수로 나타나고 이 직선의 기울기로부터 소광속도상수 k_q 를 구할 수 있다. 형광 소멸이 반드시 소광분자와의 충돌에 의해서만 일어나지는 않으며 분자내 전하이동이나 콤플렉스 형성에 의해서도 효과적인 소광이 일어날 수 있다.

확산에 의해 지배되는 반응식의 속도상수는 Smoluchowski에 의해 처음 유도되었고 많은 실험결과들을 설명하는데 두루 적용되었다. 이 이론에 의하면 속도상수는 온도, 점도, 여기상태의 수명 등에 의해서 결정된다. 확산계수, 상호작용의 반경, 충돌시의 반응이 일어날 확률 등의 인자를 정확하게 예측하기는 다소 어려움이 있지만 이론적인 예측 값을 실험결과와 비교하여 봄으로써 유용한 정보를 얻을 수 있다. 확산에 의해 지배되는 반응의 속도 식은 다음과 같이 주어진다.

$$k = \frac{4\pi N}{1000} r_{AB} D_{AB} \left(1 + \frac{r_{AB}}{\sqrt{D_{AB} \tau_0}} \right) \quad (2)$$

여기서 N은 아보가드로수를 나타내고, r_{AB} 는 두 분자 사이의 접촉반경에 해당하며, D_{AB} 는 각각의 분자의 확산계수의 합($D_A + D_B$)으로 주어진다. r_{AB} 나 D_{AB} 또는 확산 과정에서의 마찰계수 같은 파라미터들을 정확하게 예측한다는 것이 쉬운 일은 아니지만 간단한 유체역학의 이론에 기초하여 실험결과를 설명하는 것은 의미 있는 일이다. 확산계수는 용매와 용질분자의 상대적 크기, 용매와 용질분자간의 상호작용의 정도, 분자의 모양 등의 여러 요인들에 의해서 결정되거나 크게 두 가지의 제한적인 경우에 대하여 비교적 간단하게 기술되어 진다. 즉 구모양의 용질분자가 상대적으로 크기가 작은 용매분자 사이로 확산되는

경우 확산계수는 $D=kT/6\pi\eta r$ 로 주어진다(stick boundary). 반면 용매분자가 용질분자보다 큰 경우 용질 분자의 확산은 용매분자들 사이의 빈 공간을 통해서 일어날 수 있고 이 때 확산계수는 $D=kT/4\pi\eta r$ 로 주어진다(slip boundary). 이러한 차이는 병진 확산에서보다 회전 확산의 경우에 있어서 그 효과가 비교적 크게 나타난다. hydrodynamic radius, r 을 접촉 반경, r_{AB} 의 반이라고 놓고 stick boundary 조건을 적용하면 확산 지배반응의 속도상수는 다음과 같이 주어진다.

$$k = \frac{8RT}{3000\eta} \left(1 + \frac{r_{AB}}{\sqrt{D_{AB} \tau_0}} \right) \quad (3)$$

확산계수나 여기수명이 아주 작지 않다면 괄호 안의 두 번째 항은 무시할 수 있고 이 때 속도상수는 단순히 온도에 비례하고 점도에 반비례하는 관계로 나타내진다.

실험방법

Dye laser의 이득매질로 많이 사용되는 coumarin 481(7-diethylamino-4-trifluoromethylcoumarin)과 coumarin 153(2,3,5,6-1H,4H-tetrahydro-8-trifluoromethyl-quinolizino-<9,9a,1-gh>coumarin)을 Exciton 사로부터 구입하였고, 소광분자로 사용한 *N,N*-dimethylaniline은 Aldrich 제품을 진공 증류하여 사용하였다. 실험에 사용된 용매는 acetonitrile, ethyl acetate 같은 극성용매, cyclohexane과 같은 비극성 용매, ethanol과 같은 양성자성 극성(protic polar) 용매로 구분할 수 있고 용매는 모두 Aldrich 사의 spectrograde 급을 사용하였다. 형광스펙트럼의 측정에 있어서 self absorption 이나 농도에 의한 소광 영향을 배제하기 위하여 약 1×10^{-6} M 용액을 사용하였으며 주어진 농도에서 용액의 흡광도는 대략 0.1 정도를 유지하였다. 용액의 몰농도는 coumarin 분자의 흡수계수와 흡광도로부터 산정된 값이다. 흡수스펙트럼은 Hewlett Packard 사의 diode array spectrophotometer(HP8523)를 사용하여 얻었으며 형광스펙트럼은 Spex 사의 형광분광기(FluoroMax)를 사용하여 측정하였다. 형광새기의 비는 스펙트럼의 면적을 비교하여 나타냈으며 측정에 있어서 실험오차의 범위는 대략 $\pm 5\%$ 내에 놓여 있다.

결과 및 토의

N,N-dimethylaniline 농도에 대한 coumarin 153 분자와 coumarin 481 분자의 형광새기의 변화를 보여주는 Stern-Volmer 식을 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다. 앞에서 언급한 순수한 이분자 충돌에 의한 형광소광이라면 Stern-Volmer 식의 예측은 직선으로 나타날 것이다. 실험의 오차를 고려한다고 하여도 대부분의 용매에서 직선으로 나타나기보다는 약간의 커브형태를 보이는 것으로 얻어졌다. 즉 소광분자의 농도에 대하여 완전하게 일차함수로 주어지지 않는다. 이것은 소광메커니즘이 확산에 의한 형광분자와 소광분자간의 충돌이외에 어떤 다른 소광과정이 존재할 수 있음을 암시한다. 여러 경우에 있어서 비슷한 실험결과들이 보고되었다.¹² 이분자 충돌에 의한 동적인 소광과 컴플렉스 형성과 같은 정적인 소광과정이 동시에 존재한다고 가정하였을 때 Stern-Volmer 식은 다음과 같이 소광분자의 농도에 대하여 이차함수의 형태로 주어진다.

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + (K_d + K_s)[Q] + K_d K_s [Q]^2 \quad (4)$$

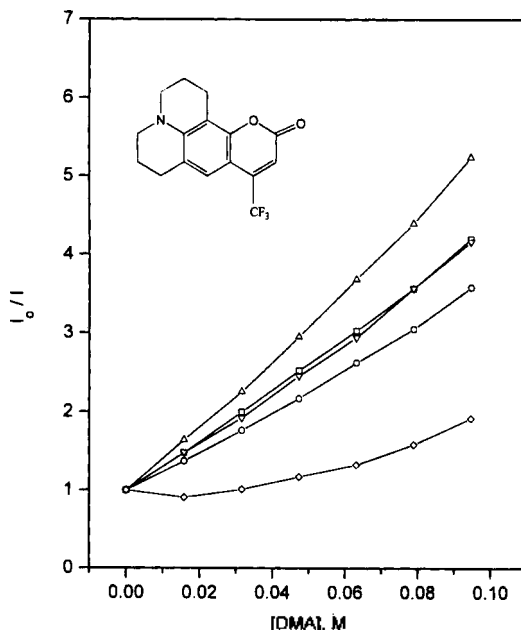


Fig. 1. Stern-Volmer plots for the fluorescence quenching of coumarin 153 with *N,N*-dimethylaniline in various solvents (-□- cyclohexane, -○- ethyl acetate, -△- acetonitrile, -▽- ethanol, -◇- ethanol+water).

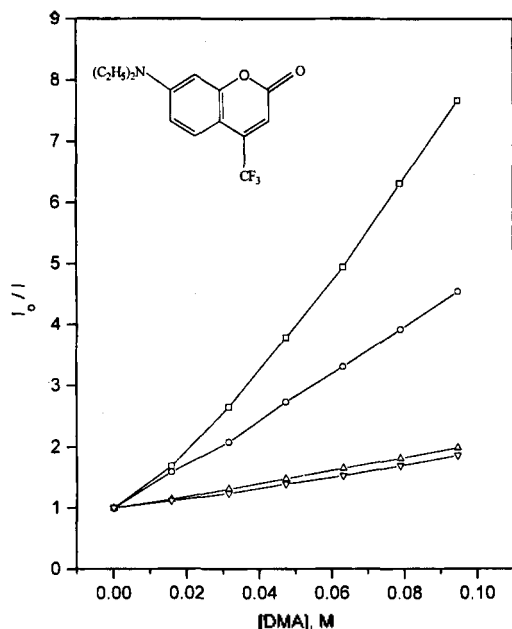


Fig. 2. Stern-Volmer plots for the fluorescence quenching of coumarin 481 with N,N-dimethylaniline in various solvents (-□- cyclohexane, -○- ethyl acetate, -△- acetonitrile, -▽- ethanol).

여기서 K_D 와 K_S 는 각각 동적인 소광과 정적인 소광에 관련된 상수로서 실험적으로 결정되는 값이다. Stern-Volmer 식이 직선에서 벗어나 어떤 커브형태를 보인다고 해서 반드시 콤플렉스의 형성으로 인한 소광과정으로 설명되는 것은 아니다. 소광분자의 농도가 충분히 커서 여기된 형광분자 주위에 이미 소광분자가 분포하는 경우 형광분자는 여기 되는 순간 바로 소광될 수 있으며 이러한 경우에도 Stern-Volmer 식은 직선으로부터 벗어날 수 있다. 따라서

N,N-dimethylaniline 분자에 의한 coumarin 유도체의 소광과정에 대한 정적인 소광 정도의 기여를 확인하기 위하여 소광분자의 농도에 따른 coumarin 분자의 형광수명을 직접 측정하고 형광세기의 변화와 비교해 보는 것도 바람직하다.

Stern-Volmer 식이 완전히 직선의 형태로 주어지는 않았지만 소광분자의 농도가 상대적으로 작은 구간의 데이터로부터 대략적인 이분자 형광소광 반응의 속도상수를 결정하여 보았다. 이 과정에서 coumarin 153과 coumarin 481 분자의 순수형광수명은 Jones *et al*의 데이터를 사용하였다.¹³ 이렇게 얻은 소광속도상수를 Smulochowski 식의 예측 값과 비교하여 그 결과를 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다. Smulochowski 식을 적용하기 위해서는 확산계수, 분자의 크기, 형광수명과 같은 파라미터가 정의되어야 한다. Stokes-Einstein 식을 이용한 확산계수의 예측에 있어서는 실험에 사용한 형광 및 소광분자가 대체로 용매분자들보다 크기 때문에 stick boundary condition을 적용하였다. 실제로 stick boundary condition 하에서의 확산 계수 값은 slip boundary condition 하에서의 값보다 작게 나타나고 결과적으로 Smulochowski 식의 속도상수 값도 작아진다. 대략 이론 식으로부터 예측한 확산 속도상수가 실험에서 얻은 소광속도상수보다 크게 나타나지만 실험에서 사용한 모든 용매에서 stick boundary condition을 적용하였을 경우가 Stern-Volmer 식으로부터 얻어진 소광속도상수 값에 더 근접한 결과를 보였다.

Coumarin 분자들은 coumarin 고리의 7번 위치에 자리하는 치환기의 종류에 따라 350~400 nm 근처에서 S_0-S_1 전이에 해당하는 강한 흡수 띠를 보인다. 용매의 극성에 따라 흡수선의 모양이 변화하는데, 일

Table 1. 여러 용매에서 coumarin 153의 확산반응 속도상수 및 형광소광 속도상수

용매	viscosity ^a (cP)	Dab^b ($m^2 s^{-1}$)	τ_0^c (ns)	k_{diff} ($M^{-1} s^{-1}$)	$k_q(exp)$ ($M^{-1} s^{-1}$)
acetonitrile	0.356	2.99×10^{-9}	6.5	2.20×10^{10}	8.00×10^9
ethyl acetate	0.450	2.36×10^{-9}	5.4	1.80×10^{10}	5.01×10^9
cyclohexane	0.954	1.12×10^{-9}	4.3	9.51×10^9	7.79×10^9
ethanol	1.160	9.17×10^{-10}	3.4	8.33×10^9	9.96×10^9
ethanol (50) + water (50)	1.06	1.00×10^{-9}	4.7	8.57×10^9	3.62×10^9

^a T=295 K에서의 점도. 점도는 CRC Handbook의 값을 인용하였으며 주어진 온도에서 점도 값이 보고되지 않은 경우는 interpolate 하여 사용하였음. 혼합용매에서의 점도 값은 부피 비에 의한 평균값을 적용함. ^b stick boundary condition을 가정한 Stokes-Einstein 확산 계수 값으로, 분자의 크기는 반데르발스 부피로부터 구한 값을 사용하였음 (DMA와 coumarin153 분자의 반경은 각각 3.7 Å과 4.5 Å) ^c Jones *et al*¹³의 측정값을 인용

Table 2. 여러 용매에서 coumarin 481의 확산반응 속도상수 및 형광소광 속도상수

용매	viscosity ^a (cP)	Dab ^b (m ² s ⁻¹)	τ_0^c (ns)	k_{diff} (M ⁻¹ s ⁻¹)	$k_q(\text{exp})$ (M ⁻¹ s ⁻¹)
acetonitrile	0.348	3.07×10^{-9}	0.6	3.05×10^{10}	1.76×10^{10}
ethyl acetate	0.440	2.43×10^{-9}	4.6	1.88×10^{10}	8.11×10^9
cyclohexane	0.928	1.16×10^{-9}	4.1	9.87×10^9	1.07×10^{10}
ethanol	1.14	9.37×10^{-10}	0.85	1.11×10^{10}	1.24×10^{10}

^aT=296 K에서의 점도값 ^bTable 1을 참고 ^cTable 1을 참고.

반적으로 비극성용매에서는 진동전자전이선이 비교적 잘 분리되어 나타나다가 용매의 극성이 커지면서 진동전자선의 분리가 모호하게 되고 넓은 띠모양의 전이선으로 나타난다. 이러한 특성은 형광스펙트럼에서도 비슷하게 관찰된다. 또한 용매의 극성이 증가할수록 전이선의 중심파장이 흡수나 형광스펙트럼 모두에서 장파장 쪽으로 이동하는데 형광스펙트럼에서 그 효과가 훨씬 크게 얻어진다.^{9,13} 이것은 S₁ 상태의 dipole moment의 크기가 S₀ 상태보다 훨씬 크다는 것을 의미한다. 실제 coumarin 152(coumarin 153에서 diethylamino 기가 dimethylamino 기로 치환된 경우)의 바닥상태와 여기상태의 dipole moment 값이 각각 6.3 D와 13.1 D 정도로 얻어지며 비슷한 구조를 갖는 대부분의 coumarin 유도체들에서 여기상태의 dipole moment가 크게 증가하는 것을 알 수 있다.¹⁵

Coumarin 153과 coumarin 481은 분자의 크기는 비슷하지만 구조적 특성에 있어서 차이가 있다. 즉 coumarin 481에서는 7-diethylamino group이 비교적 쉽게 움직일 수 있는 반면, coumarin 153에서는 amino group이 coumarin 고리에 고정되어 있다. 따라서 두 분자의 형광 특성을 비교하면 amino group의 움직임이 형광의 소광에 어떤 영향을 미치는지 조사할 수 있다. Table 1과 2에서 보인 것처럼 cyclohexane 용매에서는 k_q 와 k_{diff} 가 실험오차내에서 거의 비슷한 값을 갖는다. 반면 acetonitrile이나 ethyl acetate와 같은 극성용매에서는 k_q 가 k_{diff} 보다 훨씬 작게 나타남을 알 수 있다. 이것은 cyclohexane과 같은 비극성용매에서는 형광소광이 분자간 확산에 의해 지배되나 acetonitrile이나 ethyl acetate에서는 확산보다는 극성 상호작용과 같은 다른 과정으로 형광의 소광이 일어난다고 볼 수 있다. ethanol은 극성용매이지만 coumarin 153과 coumarin 481 분자 모두에 대하여 ace-

tonitrile이나 ethyl acetate와는 상이한 결과를 보여 주고 있는데 이것은 coumarin 분자와의 수소결합 때문으로 여겨진다. 같은 용매에서 coumarin 481 분자와 coumarin 153 분자의 소광속도상수를 비교하면 거의 모든 용매에서 coumarin 481 분자의 소광속도상수가 더 크게 나타남을 볼 수 있다. 두 분자에 대한 형광소광 실험에 있어서 약간의 온도 차이가 존재하지만 이 정도의 온도 변화가 소광속도상수의 차이를 설명할 수는 없다고 본다. 실제로 coumarin 153에 대한 coumarin 481의 k_q 값의 비는 k_{diff} 값의 비보다 크게 나타남을 볼 수 있다. 이것은 아마 분자의 구조 및 여기상태에서의 전하의 분리 등에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 즉 coumarin 481 분자는 coumarin 고리의 7-amino group이 유연하게 움직일 수 있는 반면 coumarin 153 분자의 경우는 치환기가 coumarin 고리와 같은 평면에 고정되어 있다. 따라서 coumarin 481 분자의 경우 TICT에 의한 형광소광이 더 효과적으로 일어날 수 있다고 생각할 수 있다. 본 실험에서 7-aminocoumarin 분자의 형광소광은 분자간 확산 이외에도 분자내 전자전이에 의하여 어느 정도 영향을 받고 있으며, 이 경우 용매의 극성이 중요하게 작용할 것으로 여겨진다.

이 논문은 1996년도 대구대학교 학술연구비 지원으로 연구되었습니다.

인 용 문 헌

1. Smoluchowski, M. Z. *Phys. Chem.* **1917**, *92*, 129.
2. Reynolds, G. A.; Drexhage, K. H. *Opt. Commun.* **1975**, *13*, 222.
3. Fletcher, A. N.; Bliss, D. E.; Kauffman, J. M. *Opt. Commun.* **1983**, *47*, 57.
4. Becker, R. S.; Chakravorti, S.; Gartner, C. A.; Miguel, MdG. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**,

- 89, 1007.
5. Horng, M. L.; Gardecki, J. A.; Papazyan, A.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17311.
 6. Kahlow, M.; Kang, T. J.; Barbara, P. F. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2372.
 7. Nagasawa, Y.; Yartsev, A. P.; Tominaga, K.; Johnson, A. E.; Yoshihara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7922.
 8. Nagasawa, Y.; Yartsev, A. P.; Tominaga, K.; Bisht, P. B.; Johnson, A. E.; Yoshihara, K. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 653.
 9. Rechthaler, K.; Köhler, G. *Chem. Phys.* **1994**, *189*, 99.
 10. Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, Siemiarczuk, A.; Cowley, D. L.; Baumann, W. *Nouv. J. Chim.* **1979**, *3*, 443.
 11. Rettig, W.; Baumann, W. In *Progress in Photochemistry and Photophysics*; Rabek, J. F., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1992; Vol. 6, p 79.
 12. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Plenum Press: New York, 1983; chap. 9.
 13. Jones II, G.; Jackson, W. R.; Halpern, A. M. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *72*, 391.
 14. Coosemans, L.; De Schryver, F. C.; Van Dormael, A. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *65*, 95.
 15. McCarthy, P. K.; Blanchard, G. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12205.