Journal of the Korean Chemical Society
2003, *Vol. 47, No. 4*
Printed in the Republic of Korea

단 신

잔쏜과 알코올의 광 유발반응에서 물과 산을 첨가시킬 때 나타나는 CIDEP의 EPR 연구

양 정 성
경남대학교 화학공학부
(2003. 6. 13 접수)

EPR Investigation of the CIDEP observed in Photoinduced Reaction of Xanthone with Alcohol on Effect of Addition of Water and Acid

Jung Sung Yang
Division of Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701 Korea
(Received June 13, 2003)

주제어: TM, PRM, RTPM

Keywords: Triplet Mechanism, Radical Pair Mechanism, Radical Triplet Pair Mechanism

^{3}Xn*(Xanthone)의 광 화학 반응에서 생성되는 자유라디칼들은 CIDEP(Chemically Induced Dynamic Electron Polarization) 현상을 연구함으로서 알 수 있다.[1-7] TR-EPR (Time Resolved-Electron Paramagnetic Resonance) 스펙트라는 전자 전이 반응에 의해 생성되는 음이온 라디칼로 보고되고 있다.[8] 예를 들면, 잔쏜이 알코올이나 페놀과 반응하면 수소를 탈취하여 ketyl 라디칼이 생성되고, sodiumborohydride와 반응하면 cyclohexadienyl 타입의 라디칼이 생성되는데 이들 라디칼들은 모두 음이온의 라디칼들이다. 이 같은 연구에서 얻어진 CIDEP 스펙트라의 대부분은 알짜 방출(net emissive) 혹은 E* A형 편극(낮은 자기장 쪽에서는 방출 그리고 높은 자기장 쪽에서는 흡수. *기호는 net polarization의 초과를 나타낸 것임)을 보인다.[9] 또 자유라디칼의 편극의 형태는 두 가지 CIDEP 메카니즘을 이용해서 설명할 수 있다. 첫째, 삼중항 메카니즘(Triplet Mechanism : TM)은 방출 편극을 일으키는 ^{3}Xn*의 전자가 계간 전이(intersystem crossing: isc) 과정에 의한 부 준위에서 생기는 것이다. 둘째, ST_0 라디칼 쌍 메카니즘(Radical Pair Mechanism: RPM)은 E/A(Emmision/Absorption) 편극에 대한 기여 때문에 나타나는 것이다. 이 같은 내용은 ^{3}Xn*에 대한 TR-EPR 스펙트럼의 방출 특성을 나타내는 관찰에서도 알 수 있다. 그러나 근래에 잔쏜의 광 화학반응에서 생성되는 라디칼들이 알짜 흡수 편극의 특성을 나타내는 TR-EPR 스펙트라를 만드는 것으로 보고되고 있다.[10-11]

레이저 광 337 nm에서 조사된 잔쏜과 알코올의 광 환원반응은 잔쏜 케틸(XnH) 라디칼 과 E/A* 편극을 갖는 알코올(HP) 라디칼의 CIDEP 스펙트라를 보여준다. 이 반응에 브롬산을 첨가하면 이 라디칼의 스펙트라는 완전히 E* A편극으로 변한다. 이것은 잔쏜이 브롬산과 약한 착물을 형성함을 의미한다. 그리고 이 착물의 들뜸이 라디칼을 흡수 편극을 갖는 EPR 스펙트라로 만든 것이다. 그러나 브롬산의 첨가가 발광 편극의 패턴에는 전혀 영향을 주지 않았다. 이것은 바닥상태에서 착물의 형성이 직접적인 분광학적 증거가 아님을 뜻한다.

푸리에 변환 EPR(Fourier Transform EPR: FT-EPR)은 TR-EPR 기술보다 더 높은 감도와 더 좋은 스펙트라의 분해능을 갖고 있다. 또 TR-EPR에 의한 시간 전개(time evolution) 측정 실험은 자기장에서의 방해를 받지 않기 때문에 EPR 시그날의 생성과 소멸의 분석을 통하여 순간적으로 생성되었다가 소멸되는 화학 종들의 근본적인 성질들을 더 명확하게 알 수 있다. 이런 이

유 때문에 본 실험에서는 FT-EPR을 갖고 잔톤과 알코올의 광 화학반응의 초기 단계에서 스핀과 반응역학에 대한 새로운 정보들을 얻을 수 있었다.[12]

본 연구는 잔톤과 2-프로판올의 광화학반응에서 어떤 라디칼이 생성되는가를 규명하고, 그리고 잔톤과 2-프로판올에 20% H_2O를 첨가시킨 혼합 용매와의 광 분해반응과 또 이 반응에 브롬산을 첨가시킬 때 스핀 편극의 변화를 순간 FT-EPR를 사용해서 조사해봄으로서 CIDEP 형태가 무엇인지를 알아보는데 연구의 목적이 있다.

실 험

FT-EPR 측정은 X-band 스펙트로미터(JEOL, FE-3X)를 갖고 수행하였다. 광 여기는 XeCl excimer 레이저(Lambdaphysik EMG 103 MSC, 308 nm, 12 Hz 반복속도)를 갖고 실험하였다. 자유 유발붕괴(Free Induction Decay) 시그날은 CYCLOPS를 사용해서 얻었다.

FT-EPR의 파워 스펙트라는 Fid(Free induction decay)의 Frourier 변환에서 얻었다. 그리고 EPR 시그날의 시간 전개는 레이저 펄스과 마이크로 파워 펄스사이의 지연 시간을 변화시킴으로서 측정하였다.

이 실험의 분리 시간은 ~3×10^{-8} s이고 이 값은 마이크로파와 레이저 펄스의 폭과 펄스 시간의 변화에서 주로 결정하였다.

CIDEP스펙트라는 boxcar intergrator(PAR model 160)를 사용하여 기록하였다.

잔톤은 정제하지 않은 특급 시약을 그대로 사용하였고, 2-프로판올은 G.R 급 시약(Aldrich)을 사용하였다.

FT-EPR 측정에서 샘플 용액내의 산소는 질소 가스를 EPR cavity내에 설치한 석영 튜브을 통해 펌프로 주입시킴으로서 제거 시켰다. 그리고 발광 스펙트라는 형광 스펙트로미터(Hitachi Model 850 또는 Shimadzu RF-500)을 갖고 측정하였다.

흡수와 방출 실험에서 2-프로판올과 반응하는 잔톤의 농도는 2.0×10^{-4} M이었다. 그리고 첨가한 물의 양은 20% v/v 이었다. 그리고 브롬산의 농도는 1.1 M을 사용하였다.

결과 및 고찰

흡수, 방출 그리고 순간 흡수의 측정

순수한 알코올 용매와 이 용매에 20% 물을 첨가시킨

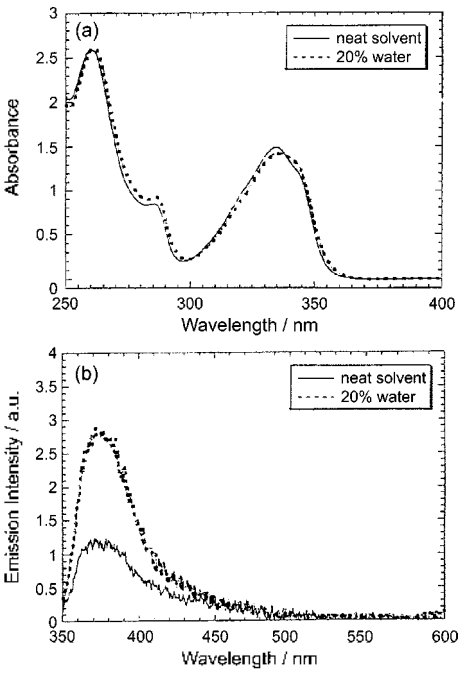

Fig. 1. Effect of the addition of water on (a) absorption and (b) emission spectra of xanthone in 2-propanol. The concentration of xanthone was kept at $2.0\cdot10^{-4}$ M. The excitation wavelength used for recording the emission spectra was 308 nm.

조건에서 얻은 Xn의 흡수 스펙트라를 *Fig.* 1(a)에 나타냈다. 이 그림은 20% (V/V) H_2O를 첨가해도 피이크의 변화가 거의없는 것을 보여주고 있다. 즉 2-프로판올에 물을 첨가시킬 때에는 흡수 스펙트라에서 아무런 변화도 일어나지 않았다. 이것으로부터 잔톤의 바닥상태는 약간의 물을 첨가해도 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 1(b)는 반응 조건을 달리한 Xn과 2-프로판올과의 반응에서 얻은 발광 스펙트라이다.

여기서 보면 피이크의 강도가 20%의 물의 첨가로 인하여 흡수 스펙트럼과는 대조적으로 발광 스펙트럼에서는 상당히 커진 것을 볼 수 있다. 또 450 nm근처에서 두 피이크가 약해지면서 거의 접근하는 것을 볼 수 있다. 따라서 잔톤의 바닥 상태는 물의 첨가 때문에 생기는 Xn의 용매화의 영향을 크게 받는 것을 알 수 있다.

다음은 ^{3}Xn*의 특성을 알아보기 위하여 순간 흡수 실험을 수행하였다. ^{3}Xn*의 흡수 스펙트럼은 615 nm근처에서 최대 값을 갖는 것으로 알려져 있다. *Fig.* 2(a)는 615 nm에서 순수한 2-프로판올과 10^{-3} M과 10^{-3} M

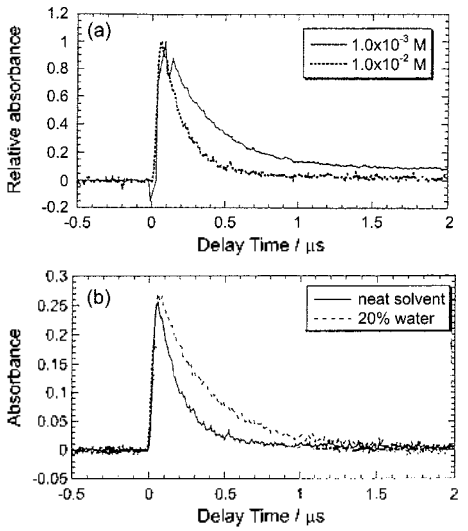

Fig. 2. Decay of the transient absorption at 615 nm observed upon photoexcitation of xanthone in 2-propanol. (a) Xanthone concentration dependence of the decay. (b) Effect of addition of 20 water.

의 농도를 갖는 잔쏜과의 광 분해반응에 따른 순간 흡수의 붕괴 곡선을 보여준 것이다. 이 곡선을 보면 처음에 빠른 붕괴가 일어나는 것을 알수 있다. 이것은 ^{3}Xn*이 용매 분자로부터 H를 탈취함으로써 생성된 XnH 라디칼에 의한 빛의 흡수 때문으로 볼 수 있다. 순수한 2-프로판올과 10^{-3} M의 잔쏜과의 반응에서는 3.2×10^6 s^{-1}의 속도 상수를 갖는다. 그러나 20%의 물을 포함한 2-프로판올과 10^{-3} M의 잔쏜과의 반응에서는 *Fig.* 2(b)에서 보는바와 같이 삼중항 붕괴 속도가 1.2×10^6 s^{-1}로 확인되었다. 그러므로 순간 흡수는 물을 첨가할 때가 첨가하지 않을 때보다 붕괴 속도가 느린 것을 알 수 있었다. 식 (1)은 잔쏜과 알코올의 라디칼 반응을 나타낸 것이다.

$$^3X^* - PrOH \xrightarrow{kHA} \cdot XnH - \cdot PrOH \qquad (1)$$

^{3}Xn*의 붕괴속도상수, kHA는 ^{3}Xn* 주위에 용매화에 의존함을 알 수 있다.

특히 물에 의한 용매화는 3($n\pi^*$)보다 3 ($\pi\pi^*$)의 에너지가 더 낮기 때문에 수소 탈취 속도가 느려진다고 볼 수 있다.[14,15]

FT-EPR 측정

308 nm의 레이저 들뜸에 의해 잔쏜과 2-프로판올과의 반응에서 생성된 라디칼의 FT-EPR스펙트럼을 *Fig.* 3(a)에 나타냈다. 스펙트럼의 낮고 높은 양 자기장에서의 예리한 강한 선들은 2 HP 라디칼에 의해 나타난 것이고 스펙트럼의 중앙에 다중선의 시그날은 반응식 (1)과 일치하는 Xanthone Ketyl(XnH) 라디칼에 의해 나타난 것이다. 이 스펙트럼은 ST$_0$ RPM에 의해 생성된 EA의 지배적인 기여로 인하여 E/A* 편극을 보여준 것이다. 그리고 알짜 E성분은 TM CIDEP에 연유된 것이다.

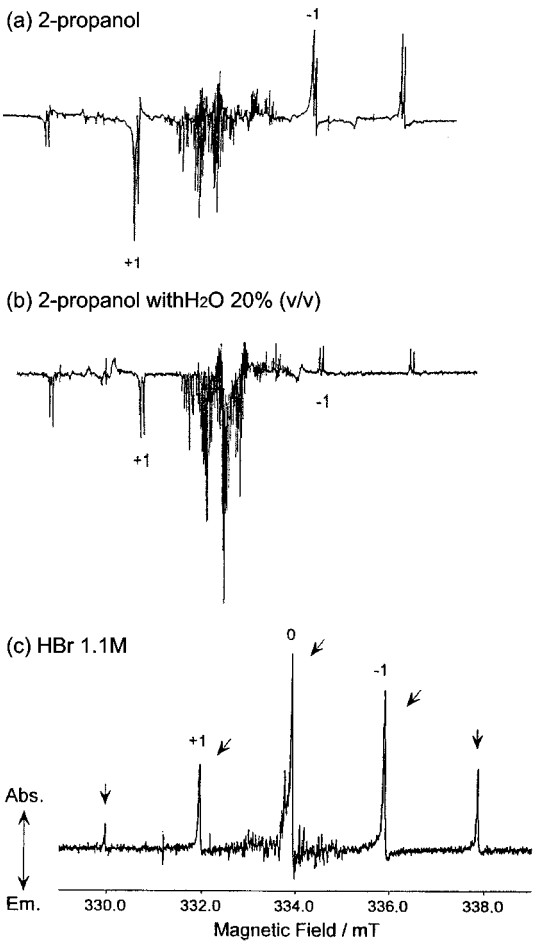

Fig. 3. FT-EPR spectra of free radicals formed by photolysis of xanthone ($1.0\cdot10^{-2}$ M) observed for a delay time of 60 ns after the laser pulse. (a) in neat 2-propanol. (b) in a 2-propanol with 20 water(c) in 2-propanol with 20% water and 1.1 M HBr. The arrows mark the resonance peaks due to 2 HP.

방출 시그날을 읽으킬 수 있는 삼중항 메카니즘 TM은 온도가 낮은 용액에서 잔쏜 삼중항의 TR-EPR 측정으로부터 얻었다.

Fig. 3(a)에서 얻은 편극의 형태는 들뜸 파장에 따라

다르다. 이 같은 사실은 337 nm 레이저 들뜸을 이용한 잔톤의 다른 광분해 반응에서 형성되는 자유 라디칼의 TR-EPR의 연구논문과 비교하여 알 수 있었다.[17] 본 실험에서 들뜸원으로 XeCl excimer 레이저 308 nm를 사용해서 얻은 TR-EPR 스펙트라는 FT-EPR 실험치와 일치하였고 E* A 특성을 보였다. 그러나 355 nm의 들뜸원에서 얻은 타 실험에서는 E A* 타입의 특성을 보였다. 이것으로부터 Xn과 2-프로판올의 광 분해반응에서 생성된 자유 라디칼의 스펙트라의 CIDEP 형태는 들뜸파장에 의존한다는 사실을 알 수 있었다.

Fig. 3(b)에서 보는 바와 같이 잔톤과 2-프로판올과의 반응에 물을 첨가하면 시그날의 강도가 감소하고 CIDEP의 형태도 약간 변하는 것을 알 수 있다. 또 이 스펙트라는 물이 없는 *Fig.* 3(a)와 비교하면 물이 있을 때 더 명확한 E* A특성을 보여 주는 것을 알 수 있다.

20%의 물을 포함한 잔톤과 알코올의 반응에 브롬산을 첨가시키면 *Fig.* 3(c)에서 보는 바와 같이 CIDEP 패턴이 현저하게 변한다. 즉 이 반응에서 FT-EPR스펙트라는 결국 E*A에서 E/A*로 바뀌는 특성을 보여주고 있다. 이 계에서 외견상으로 큰 시그날의 알짜 흡수 시그날을 만드는 메카니즘이 있고 또 작은 시그날 성분은 RPM으로부터 유래된 메카니즘이 존재한다고 볼 수 있다.

결 론

잔톤과 2-프로판올과의 광 화학반응에서 생성되는 라디칼은 Xanthone ketyl(XnH) 라디칼과 2-hydroxyp-ropan-2-yl(2 HP) 라디칼인 것을 알 수 있었다.

잔톤과 2-프로판올의 용액반응에서 물을 첨가시킬 때 시그날의 강도가 감소하며, CIDEP 패턴의 변화의 원인이 되었다. 이 스펙트럼은 물이 없을 때와 비교하면 물이 있을 때 더 뚜렷한 E* A의 강한 패턴을 보여주었다. 즉, 물의 첨가로 인한 용매화 효과 때문인 것을 알 수 있었다.

20%의 H_2O를 갖는 알코올과 잔톤 용액반응에 브롬산을 첨가하면 CIDEP 패턴의 강한 변화의 원인이 된다. 그리고 이 스펙트라는 보다 약한 E A특성을 전체적으로 보여주고 있지만, 외견상으로, 순 흡수 시그날의 기여를 지배하는 CIDEP 메카니즘이 이 계에 있다는 것이다. 그리고 작은 시그날의 성분은 RPM으로부터 유래한 것으로 볼 수 있다.

순수한 2-propanol과 10^{-2}M과 10^{-3}M의 잔톤의 광 분해반응에 따른 순간 흡수의 붕괴 곡선은 처음에는 빠른 붕괴가 일어난다. 이것은 용매 분자로부터 H의 탈취로 생성된 XnH 라디칼에의한 빛의 흡수 때문으로 볼 수 있다.

삼중항 붕괴 속도는 1.2×10^{6} s^{-1}로 확인되었으며 순간 흡수는 물을 첨가할 때가 첨가하지 않을 때보다 붕괴 속도가 느린 것을 알 수 있다.

물을 포함한 잔톤과 2-프로판올과의 반응에 브롬산을 첨가시키면 발광이 순 흡수 편극으로 바뀐 것을 알 수 있었다.

CIDEP 형태는 실험을 통해 삼중항 메카니즘(TM)과 라디칼 삼중항 페어 메카니즘(RTPM)으로부터 약간 기여된 주로 S-To 라디칼 페어 메카니즘(RPM)에 의한 것을 알 수 있었다.

본 연구는 2002년도 경남대학교 학술 연구 조성비에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. J. S. Yang. N. Hirota. Y. Kitahama. J. Phys. Chem. A. **2000**. *104*. 5928.
2. J. S. Yang. J. Basic Science. **2001**. *15*. 41.
3. K. Tominaga, S. Yamauchi, N. Hirota. *J. Chem. Phys.* **1990**. *92*. 5175.
4. N. Ishiwata. H. Murai. K. Kuwata. R es. Chem. Intermed. **1993**. *19*. 59.
5. K. Ohara, N. Hirota. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*. **1996**. *69*. 1517.
6. H. van Willigen. H. P. Levstein, R. M. Ebersile. *Chem. Rev.* **1993**. *93*. 173.
7. A. Kawai, T. Okutsu, K. Obi. *J. Phys. Chem.* **1991**. *95*. 9130.
8. P. R. Levstein. H. van Willigen. *J. Chem. Phys.* **1991**. *95*. 900.
9. K. Ohara. N. Hirota. C. A. Steren. H. van Willigen. *Chem. Phys. Lett.* **1995**. *232*. 169.
10. J. S. Yang. *Environmental Research* **2000**. *23*. 115.
11. A. Kawao. K. Obi. *J. Phys. Chem.* **1992**. *96*. 5701.
12. S. Michaeli. V. Meiklyar. M. Schulz. K. Möbius. H. Levanon. *J phys. Chem.* **1994**. *96*. 7444.
13. J. S. Yang. *Theses Collection.* **2001**. *19*. 93.
14. K. Katsuki. K. Akiyama. S. Tero- Kubota. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**. *68*. 3383.
15. H. Murai. M. Minami. Y.I. Ihaya. *J. Chem Phys.* **1994**. *101*. 4514.
16. A. Kawai, T. Okutsu, K. Obi. *Chem. Phys. Lett.* **1990**. *174*. 213.

17. M. Baba, T. Kamei, M. Kiritani, S. Yamauchi, N. Hirota. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *185*, 354.
18. H. Murai, K. Kuwata. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9247.
19. J. J Cavaleri, K. Prater, R. M. Bo wman. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 495.
20. J. S. Yang. *Environmental Research* **2000**, *23*, 115.
21. C. Blättler, F. Jent, H. Paul. *Res. Chem. intermed.* **1991**, *16*, 201.
22. K. Katsuki, K. Akiyama, Y. Ikegami, S. T. Kubota. *J. Am. Chem. soc.* **1994**, *116*, 12065.
23. H. Murai, M., Minami, Y. J. IHaya. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2120.
24. K. Ohara, H. Murai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2435.
25. J. S. Yang. J. Theses Collection. 2002, *20*, 161.