

스티렌-말레산 공중합체의 형광특성

俞在蓮 · 李範揆[†] · 金廣鎭*

고려대학교 이과대학 화학과

[†]조선대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 8. 2 접수)

Fluorescence Characteristics of Copolymer of Styrene-Maleic Acid in Tetrahydrofuran

Jae Ryun Yoo, Beom-Gyu Lee[†], and Kang-Jin Kim*

Department of Chemistry Korea University, Seoul 136-701, Korea

[†]Department of Chemistry, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received August 2, 1991)

요 약. 스티렌-말레산(PSMA), 스티렌말레산 무수물(PsMA), 및 스티렌-말레산의 Eu^{3+} 염(PSMA-Eu)의 형광특성을 tetrahydrofuran 용액에서 연구하였다. 스티렌의 몰%가 75%인 PSMA와 PSMA-Eu은 들뜬이합체의 결합에너지가 50%나 67%에 비해 크게 나타났다. 들뜬이합체-단위체 형광세기의 비로부터 스티렌 단위체의 농도가 $8.0 \times 10^{-3} M$ 까지도 분자내 들뜬이합체의 특성을 보였다. 들뜬이합체의 형성메카니즘을 설명하는 기존의 세 가지 모형은 이들 중합체에 대해서는 잘 맞지 않는 듯하다. benzylacetate, mesitylene 및 염소가 치환된 용매들이 들뜬이합체의 형광에 주는 영향을 조사하여 그 결과를 물부피로 해석해 보았다.

ABSTRACT. The fluorescence characteristics of copolymers of styrene-maleic anhydride(PsMA), styrene-maleic acid (PSMA), and PSMA complexed with Eu^{3+} (PSMA-Eu) in tetrahydrofuran were studied. The excimer of PSMA and PSMA-Eu with 75% mole fraction of styrene appears to have larger binding energy than that with 50% or 67% styrene. The ratio of excimer to monomer intensities showed little change with the increase of styrene concentration up to $8.0 \times 10^{-3} M$, indicating the excimer formation is due to intramolecular process. Three existing mechanisms for intramolecular excimer formation are considered inadequate to explain the observed behavior. The quenching of excimer intensity by benzyl- acetate, mesitylene, and CCl_4 is interpreted in terms of the molar volume of quencher.

서 론

금속 이온이 포함되어 있는 합성중합체에 대한 관심이 지난 수십년에 걸쳐 빠르게 성장하고 있는 까닭은 상업적으로 응용분야가 다양하고 학문적으로도 흥미가 있기 때문이다¹. 특히 방향족 치환기를 가지고 있는 중합체는 들뜬이합체(excimer) 방출을 내는 특성을 갖고 있다. excimer는 일반적으로 3~3.5 Å의 거리에서 서로 평행한 두 페닐기 사이에 파이-파이 중첩으로 생기는 것으로 보고 있으며² 형성메카니즘, 압력, 온도, 염의 변화에 따른 연구가 다양하게 진행되어 왔다³⁻⁶.

이온이 포함된 중합체의 가장 흥미 있는 특징 중의 하나는 이온결합들이 집합상태를 이룬다는 것이다. 이온집합이 많아지고 비이온성 물질로 덮히면 이온송이(cluster)로도 존재 가능하다⁷. 이온송이나 중합체의 형태를 알아내는 탐침으로 금속이온 중에서는 희토류이온이 자주 쓰인다. 이것은 희토류이온의 분광학적 특성을 이용하면 단백질의 구조나 기능을 알아낼 수 있다는데 기초를 두고 있다. 생물학적 고분자물질에서 구조적 정보를 얻을 수 있다는데 자극받아 이온이 포함된 합성중합체의 구조적 특성 및 형태를 규명하는데 희토류이온이 유용

하게 된다⁸. 희토류이온과 저분자 유기 리간드와의 착물에 관한 연구를 이온을 포함하는 합성중합체에 확대하여 중합체가 받은 에너지를 희토류이온으로 전달되는 현상을 이용함으로써 희토류 이온의 정량에도 활용할 수 있다⁹.

본 논문에서는 styrene-maleic anhydride 공중합체(PSMA)를 구입해서 가수분해하여 스티렌-말레산 중합체(PSMA)를 합성하고 이 PSMA와 Eu(III) 이온과의 착물(PSMA-Eu)를 만들어 tetrahydrofuran(THF) 용액에 대한 형광분광학적 특성을 연구하였다. 이것들의 들뜬이합체 형광세기를 Eu(III)와 착물을 이룬 PSMA-Eu의 들뜬이합체 형광세기와 비교하였다. 그리고 들뜬이합체 형광에 대한 단위체 형광의 비를 공중합체의 성분에 대한 함수로 분석해 보았다.

실 험

시약 및 기기. 스티렌의 몰비가 50, 67, 75%인 styrene/maleic anhydride 마구잡이 공중합체(PSMA)를 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다. 용매는 주로 Merck사의 HPLC용 tetrahydrofuran(THF)을 사용하였고, PSMA를 가수분해하여 얻은 스티렌-말레산(PSMA) 중합체와 Eu(III) 이온과의 착물(PSMA-Eu)을 만드는 데에는 Aldrich사의 Eu(NO₃)₃·6H₂O를 썼다. 소광제로 사용한 유기용매(CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, benzyl acetate, mesitylene) 및 합성과정에서 사용한 ethanol 및 dimethylformamide(DMF) 용매는 모두 특급시약이었다.

형광스펙트럼은 Hitachi사의 650-60 spectrofluorimeter로써, 그리고 흡수 스펙트럼은 Hewlett Packard사의 8452A diode array spectrophotometer를 이용하여 얻었다. 합성한 중합체를 확인하기 위하여 위의 spectrofluorimeter, Analet fx-6260 FT-IR spectrophotometer, Labtest Plasmascan 710 ICP 및 Du Pont사의 910 differential scanning calorimeter를 활용하였다.

Styrene-maleic acid 중합체(PSMA)의 나트륨염 합성. PSMA 8 g을 0.25 M NaOH 용액 1 l가 들어 있는 둥근 바닥 플라스크에 넣고 70°C에서 48시간 동안 reflux하였다. 이렇게 합성된 나트륨염을 다량

의 에탄올에 가해 침전을 얻었다. 이 침전을 걸러 진공 오븐에 넣고 60°C를 유지하면서 24시간 말렸다.

Styrene-maleic acid 중합체(PSMA)의 합성. 위에서 만든 나트륨염을 증류수에 녹였다. 이 녹인 용액을 1 M HCl 용액을 가하여 흰색 침전을 얻었다. 이 침전을 거른 뒤, 증류수로 씻는 과정을 3회 반복하여 얻은 침전을 60°C 진공 오븐에서 24시간 말린 뒤 데시케이터에 넣어 보관하였다.

PSMA-Eu 염의 합성. 위에서 만든 PSMA 0.25 g을 DMF에 넣어 녹였다. 이 용액에 해당량의 Eu(NO₃)₃를 DMF에 녹여 PSMA가 들어 있는 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 용액을 10시간 동안 저어준 다음 300 ml 증류수에 떨어뜨려 침전을 얻었다. 침전을 거르고 증류수로 세척한 후 진공 오븐에서 50°C로 24시간 동안 말렸다.

결과 및 고찰

중합체의 특성. 실험에 사용한 중합체들의 THF 용액에서 나타나는 전형적인 흡수 및 형광스펙트럼의 최대파장을 Table 1에 수록하였다.

styrene/maleic anhydride(PSMA), 그의 가수분해된 acid(PSMA), 및 Eu(III) 이온과의 염(PSMA-Eu)은 모두 260 nm에서 최대흡수를 보였다. 이들 중합체들은 DMF에도 용해하였으나 여기서는 주로 THF를 사용하였다.

260 nm에서 들뜨게 하면 벤젠고리에 의한 단위체의 형광방출되는 298 nm 부근에서 나타난다. 스티렌의 몰%가 67인 중합체들의 전형적인 스펙트럼을 Fig. 1에서 보여주고 있다. Table 1에서 보듯이

Table 1. Maximum wavelengths of absorption and emission for 7.5×10⁻⁴ M polymers in THF

Styrene mol %	Polymer	λ_{abs} , nm	λ_{em} , nm	
			Monomers	Excimer
75	PSMA	260	296	311
	PSMA	260	297	327
	PSMA-Eu	260	297	327
67	PSMA	260	296	311
	PSMA	260	297	314
50	PSMA	260	297	311
	PSMA	260	297	314

s : shoulder.

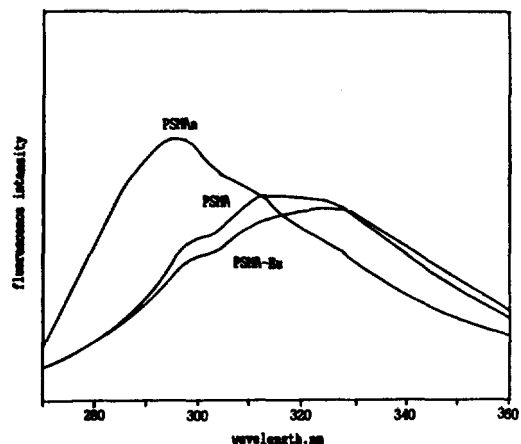


Fig. 1. Typical fluorescence emission spectra of PSMA, PSMA-Eu(III), and PSMA in THF excited at 260 nm.

넓은 방출특성을 갖는 들뜬이합체(excimer)의 형광은 PSMA가 311 nm에서 최대값을 나타내지만 PSMA와 그의 Eu(III) 이온과의 염인 PSMA-Eu에 대해서는 styrene의 몰%에 따라 다소 차이를 보인다. 즉 50%와 67% 스티렌이 들어 있는 PSMA는 PSMA에 비하여 3 nm 정도 장파장쪽으로 이동하였으나, 75% PSMA 및 그의 Eu(III) 염은 16 nm나 장파장쪽으로 이동하였다. 이것은 75% PSMA 및 그의 Eu(III) 염의 excimer 결합에너지가 67%나 50%의 그것에 비해 더 큰 값을 가진다는 것을 뜻한다. 아마도 상대적으로 견고한 구조를 이루고 있는 PSMA보다 PSMA 또는 그 염에서는 들뜬이합체가 더 안정화되는 것으로 보여진다.

FT-IR 스펙트럼, DSC curve 및 형광방출 스펙트럼을 구함으로써 PSMA를 가수분해하여 얻은 PSMA와 그의 Eu(III) 착물을 확인하였다. 적외선 스펙트럼에서는 PSMA에서 무수물의 특성 봉우리는 1856 cm^{-1} 과 1782 cm^{-1} 의 봉우리가 사라지고 PSMA에서 카르복시산 봉우리에 해당하는 1713 cm^{-1} 에 봉우리가 나타나는 것을 볼 수 있었다. 또 PSMA가 Eu(III)과의 착물을 이루면 1550 cm^{-1} 에 새로운 봉우리가 생기는 것을 관찰하였다. DSC curve에서는 무수물의 녹는점은 약 122°C 이나 PSMA가 합성되면 172°C 정도로 높아지고 Eu(III)과의 착물은 168°C 가량의 녹는점을 나타내었다. PSMA-

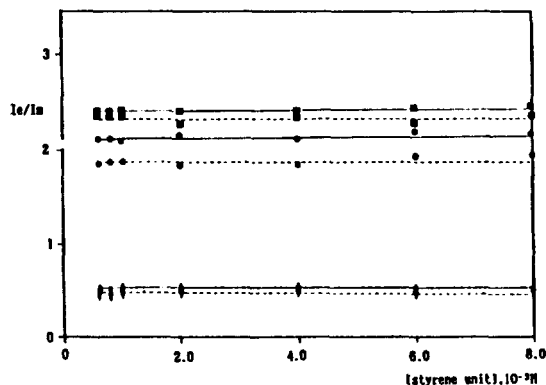


Fig. 2. Comparison of I_e/I_m vs. styrene concentration for PSMA (dotted line) and PSMA-Eu(III) (solid line). Styrene mole fraction: 75% (●), 67% (■), 50% (▲).

Eu 착물에 대한 Eu(III)의 형광스펙트럼을 얻기 위해 396 nm에서 들뜨게 하면 591, 617, 650 nm 그리고 697 nm에서 각각 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 그리고 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 의 전이에 해당하는 특성 방출 스펙트럼을 뚜렷이 보이고 있었으므로 Eu(III) 착물이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

Excimer to monomer ratio (I_e/I_m). 폴리스티렌과 같은 비닐방향족 중합체는 단위체 형광외에 그보다 긴 파장 영역에서 들뜬이합체의 형광이 관찰된다. 들뜬이합체 형광은 구조가 없이 넓은 파장 범위에 걸쳐 나타나는 것이 특징이다. 비닐 방향족 중합체의 형광특성을 밝히는데 가장 빈번히 쓰이는 변수는 들뜬이합체와 단위체 형광세기의 비, 즉 I_e/I_m 이다. 이 비로부터 들뜬이합체 형성과정이 분자간 인력에 의한 것인지 또는 분자내 인력에 의한 것인지를 알 수 있으며, 또 용액내에서 중합체의 형태변화에 대한 동력학적 정보도 유추해낼 수 있다.

Fig. 2는 몰%가 다른 세 종류의 PSMA와 그것들을 가수분해하여 얻은 PSMA들의 THF 용액에 대하여 중합체내의 스티렌 단위체의 농도에 따라 얻은 형광방출 스펙트럼으로부터 구한 I_e/I_m 의 그래프이다. 들뜬이합체의 최대 형광세기는 311 nm 또는 327 nm이지만(Table 1) 단위체 형광세기의 영향이 미치지 않을 것으로 판명되는 330 nm에서 값을 취하였다. 스티렌의 몰%가 50%인 무수물과 그 산은 실험한 농도범위에서 I_e/I_m 값이 일정하게 유지되었으므로 들뜬이합체의 형성이 순전히 분자내 인력에

Table 2. Statistical composition of styrene (M)/maleic anhydride (A) copolymers vs. the mole fraction of M, x

$x, \%$	f_{MM}	f_{MMM}	f_{MMA}	f_{AMA}
50	0.0134	7.16×10^{-4}	0.0521	0.947
67	0.191	0.0815	0.408	0.511
50	0.279	0.139	0.468	0.394

의한 것으로 볼 수 있다. 또 67%와 75% 중합체의 산, PSMA와 그 무수물, PSMA_n은 스티렌의 몰분율이 늘어남에 따라 50%의 중합체에 비해 상대적으로 들뜬이합체의 형광이 늘었지만, 스티렌의 농도 증가에 따라 I_e/I_m 값은 일정하였으므로 역시 들뜬이합체의 형성은 분자내 인력에 기인한다고 보여진다.

이로써 중합체가 수소결합, 소수성 상호작용 등으로 중합체 분자가 오그라드는 구조로 생각되는 PSMA에서나 그 보다는 좀 더 풀어진 구조를 가지리라 예상되는 PSMA_n이나 PSMA-Eu 중합체에서 분자간의 소수성 상호작용이 늘어나더라도 실험한 농도범위에서는 주로 분자내 들뜬이합체가 형성되는 것으로 보여진다.

들뜬 이합체 형광세기 해석. 스티렌 M과 말레산 또는 말레산 무수물 A의 공중합체 구조는 pair인 M-M과 M-A, 또는 triad인 M-M-M, M-M-A 그리고 A-M-A의 수에 의하여 나타낼 수 있다. Harwood 등의 방법으로 본 실험에서 사용한 공중합체에 대하여 계산한 pair와 triad의 몰분율을 Table 2에 실었다^{10,11}.

들뜬이합체 형성 메커니즘에 대한 이론적인 모형은 세 가지가 알려져 있다¹². 첫번째 모형은 들뜬이합체의 형성이 단지 중합체속에 있는 벤젠고리의 양에만 의존한다는 것으로 한 사슬속에서 벤젠고리의 어떠한 pair도 거리에 관계없이 들뜬이합체를 형성한다는 것을 의미한다. 두번째 모형은 벤젠고리 사이에 다른 단위체가 들어가면 탄소수가 3을 넘으므로 벤젠간의 거리가 멀어져 들뜬이합체를 형성할 수 없다는 것에 기초를 두었다. 들뜬이합체는 벤젠고리가 근접해 있을 때 형성이 가능하므로 들뜬이합체 형광세기는 격리되지 않은 벤젠의 몰분율에 비례한다는 모형이다. 그리고 세번째 모형은 두번째 모형에 에너지이동 개념을 도입한 것으로 들

뜬이합체의 형광세기가 가까이 있는 벤젠고리의 양에만 의존하는 것이 아니라 다른 영역에서 흡수한 빛이 들뜬이합체 형성을 위해 적당한 벤젠고리로 이동할 수 있다는 것이다.

이와 같은 세 가지 모형에 대하여 이미 발표된 이론적인 식을 본 연구에서 얻은 실험결과와 어느 정도 일치하는지 조사하여 보았다.

Birks의 표기법¹²을 가지고 용액속에 있는 저분자량 물질에 대해 전개했던 속도론적 scheme을 들뜬이합체 형성에 적용하여 그 scheme에 따라 들뜬이합체의 형광세기에 대한 단위체의 형광세기의 비를 구할 수 있다¹³.

$$\frac{I_e}{I_m} = ax \quad (1)$$

여기서 a 는 속도상수들로써 이루어진 상수이며, x 는 스티렌의 몰분율이다. I_e/I_m 에 대해 그러서 직선관계가 얻어지면 첫번째 모형은 들뜬이합체 형성을 잘 설명한다고 볼 수 있다. $5.0 \times 10^{-3} M$ 의 75% PSMA 및 75% PSMA_n에 대하여 286 nm 및 310 nm에서 얻은 I_m 및 I_e 의 세기를 위 식에 따라 Fig. 3에 그렸다. 스티렌의 몰분율에 따라 들 다 원점을 지나는 직선관계에서 크게 벗어나는 것을 알 수 있다. 이것으로 들뜬이합체 형성에 대한 확률이 전체 농도에 의존할 뿐 아니라 사슬속에서의 그것들의 분포에도 의존하는 것을 알 수 있다.

두번째 모형에서는 스티렌이 M-S-M처럼 말레산 또는 말레산 무수물 단위체간에 삽입하면 들뜬이합체를 형성할 수 없는 반면 A-M-M 혹은 M-M-M와 같은 형태의 격리되지 않은 스티렌은 들뜬이합체를 형성할 수 있다고 보는 것이다. 격리되지 않은 스티렌 단위의 분율은 $1-f_{AMA}$ 이다. $I(1-f_{AMA})$ 와 $I_{f_{AMA}}$ 는 각각 격리되지 않은 자리와 격리된 자리에서 흡수된 에너지이다. 단위체의 형광세기는 격리된 스티렌에 의한 기여와 격리되지 않은 스티렌에 의한 기여로 이루어지게 되며 또 들뜬이합체 형광세기는 격리되지 않은 스티렌의 분율에 비례할 것이므로 I_m/I_e 은 다음과 같이 나타낼 수 있다¹³.

$$\frac{I_m}{I_e} = b + \frac{f_{AMA}}{1-f_{AMA}} \quad (2)$$

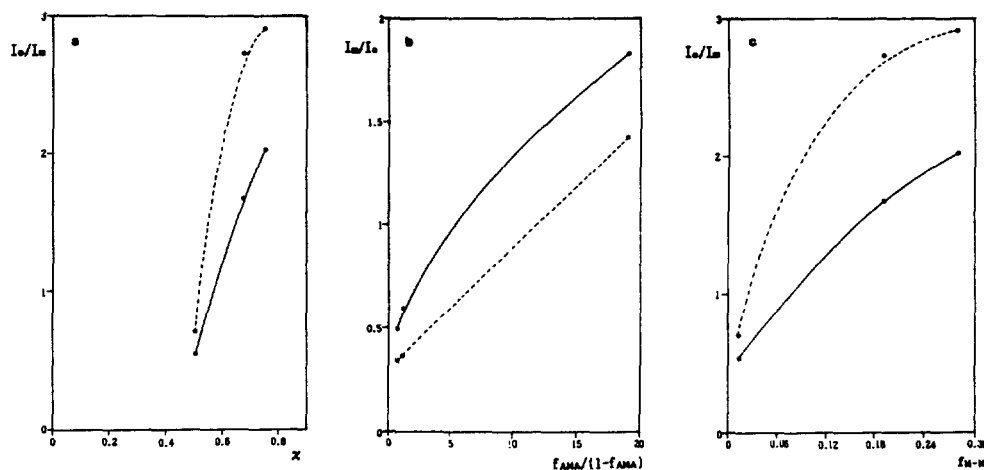


Fig. 3. Fluorescence intensity ratios for PSMA (dotted line) and PSMA (solid line) a. I_0/I_∞ vs. mole fraction of styrene, X ; b. I_m/I_0 vs. $f_{AMA}/(1-f_{AMA})$; c. I_0/I_∞ vs. mole fraction of styrene pair.

여기서 b 와 c 는 속도상수들로 이루어진 값이다. Fig. 3b에 두번째 모형에 의한 식을 실험결과와 비교해 놓았다. I_m/I_0 는 PSMA나 PSMA에 대해 직선관계를 나타내지 않으므로 이 모형도 들뜬이합체 형성을 설명하는데 보완하여야 할 요소가 있다는 것을 보여준다.

세번째 모형에서 어떤 스티렌 단위에 의해 흡수된 에너지가 들뜬이합체를 형성하기에 적당한 이웃의 pair로 이동할 수 있다는 것을 가정했다. 이와 같은 pair의 수는 중합체에 있는 pair인 M-M의 수에 비례한다.

식 (1)의 x 대신 f_{M-M} 을 대입하면 식 (3)을 얻는다.

$$\frac{I_0}{I_m} \propto f_{M-M} \quad (3)$$

75% PSMA 및 75% PSMA에 대하여 실험결과를 식 (3)에 따라 I_0/I_m 를 그려보면 Fig. 3c에 나타났듯이 역시 직선관계가 성립되지 않는다.

제한된 시료로부터 얻은 결과이므로 이것을 일반화하는 것은 무리가 있을지 모른다. 그러나 반복된 실험으로도 유사한 결과를 얻었으므로 이들 중합체에 관련한 세 가지 모형에 대한 그림들이 직선관계에서 벗어나는 것은 이들 모형 어느 것도 실제적인 들뜬이합체 형성을 잘 설명하지 못한다고 말할 수 있다. 다만 Fig. 1에서 보듯이 단위체형광과 들뜬이합체의 형광이 얼마간 서로 겹치므로 이들을 효과

적으로 분리하여 검토할 수 있으면 더 나은 결론을 얻으리라 본다.

들뜬이합체 소광. THF 용액에서 PSMA 또는 PSMA 중합체의 들뜬이합체의 형광세기는 소량의 벤젠 유도체나 염소가 들어 있는 용매에 의해 소광될 수 있다.

소광제(Q)가 있을 때 들뜬이합체의 형광세기는 일반적인 Stern-Volmer 식을 따른다. 즉

$$\frac{I_0^o}{I_0} = 1 + k_v \cdot \tau_0 [Q] \quad (4)$$

여기서 I_0^o 와 I_0 는 각각 소광제가 없을 때의 들뜬이합체의 형광세기와 있을 때의 형광세기이며, k_v , τ_0 는 각각 소광속도상수 및 소광제가 없을 때의 들뜬상태의 수명이다. 소광제가 첨가되면 단위체의 형광세기도 변화한다. 소광제 자체의 형광이 단위체의 형광세기에 추가될 수도 있겠고, 또 들뜬이합체의 형성이 방해됨으로써 단위체 형광이 늘어날 수도 있을 것으로 보인다. 따라서 단위체의 형광세기는 소광제의 농도가 그다지 진하지 않은 농도 범위에서는 그 농도에 따라 아래와 같이 변한다고 가정할 수 있다.

$$I_m = I_m^o (1 + \alpha [Q]) \quad (5)$$

여기서 α 는 소광제 1몰이 단위체 형광세기를 변화시키는 비율로 정의되며 양이나 음의 값을 가질 수

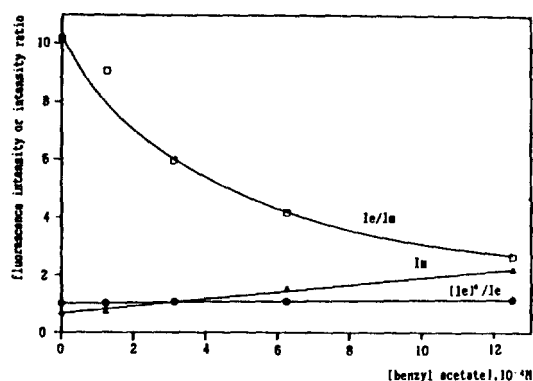


Fig. 4. Variation of I_m , I_m/I_m^0 and I_m^0/I_m vs. the concentration of benzyl acetate.

있다.

Fig. 4에는 benzyl acetate의 농도변화에 따라 75% PSMAn의 단위체의 형광세기, 들뜬이합체의 형광세기의 비, I_m^0/I_m 및 I_m/I_m^0 값의 변화를 나타내었다. benzyl acetate는 폴리스티렌에서 스티렌 단위체가 들뜬이합체에 주는 영향을 조사하기 위한 모델 화합물로 사용되는 것 중의 하나이다¹⁴. 대체로 단위체의 형광세기는 benzyl acetate 농도에 따라 거의 직선적인 증가를 보이며 들뜬이합체는 Stern-Volmer 식을 따른다고 어렵잡을 수 있다. I_m/I_m^0 값이 benzyl acetate 농도에 따라 단순 감소하는 것으로 보아 이 분자는 에너지 전달을 막음으로써 들뜬이합체의 생성을 방해한다고 보여진다.

Table 3에 Fig. 4로부터 식 (4)와 (5)에 의해 얻은 상수값들을 요약해 놓았으며, mesitylene을 소광제로 사용하여 유사한 실험으로 얻은 값들도 함께 실었다. 세제질의 α 값이 286 nm 부근에서 소광제만에 의한 형광세기의 증가를 반영하는 것이라고 하면 이 값은 소광제의 형광양자 수율의 값에 비례할 것으로 예상된다.

Benzyl acetate와 mesitylene의 형광양자 수율은 각각 0.058 및 0.14이므로¹² α 의 증가와 비례한다고 보기 어려우므로, 286 nm 부근의 형광세기는 소광제의 존재로 인하여, 위에서 언급한 것과 같이 들뜬이합체의 생성이 줄어들기 때문에 상대적으로 스티렌 단위체의 형광세기가 증가하기 때문으로 보아야 한다. 다만 PSMAn에서 α 의 증가가 더 크게 나타난 것은 PSMA보다 견고한 구조적 특성으로

Table 3. Values of quenching constant, and $\sqrt[3]{V_m}$ of 75% PSMAn and PSMA in THF

Quencher/polymer	$k_q \cdot \tau_0$	α	$\sqrt[3]{V_m}$
Benzyl acetate/PSMAn	150	+2100	5.227
Benzyl acetate/PSMA	150	+1400	5.227
Mesitylene/PSMAn	160	+4300	5.187
CCl_4 /PSMAn	110	-1700	4.596

인하여 단위체의 형광이 더 늘어나는 때문으로 보여진다. Stern-Volmer 상수값인 k_q , τ_0 는 benzyl acetate나 mesitylene이 별로 큰 차이를 보이지 않는데 이것은 분자부피 V_m 이 유사하기 때문으로¹⁵ 풀이된다. V_m 은 물질량을 밀도로 나눈 값이다.

염소가 치환된 용매에서는 들뜬이합체가 소광되고 CCl_4 내에서는 들뜬이합체의 방출이 발견되지 않았다는 연구보고¹⁶가 있으므로 이를 검토해 보았다. 75% PSMAn의 THF 용액에 CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 를 $1.25 \times 10^{-3} M$ 까지 증가시켜 가면서 얻은 형광방출 스펙트럼으로부터 단위체와 들뜬이합체의 형광세기가 상대적인 값을 구해본 결과 CH_2Cl_2 와 $CHCl_3$ 를 첨가했을 때에는 단위체와 들뜬이합체의 형광이 적은 정도이지만 모두 증가하였으나 CCl_4 를 첨가하면 단위체와 들뜬이합체의 형광이 첨가하지 않은 용액에 비해 감소하였다. 첨가한 CCl_4 의 농도가 $1.25 \times 10^{-3} M$ 까지 변화하는 동안, 단위체의 형광세기는 약 22% 가량 거의 직선적으로 감소한 반면, 들뜬이합체는 14% 정도로 감소하였으므로 단위체의 형광세기의 변화가 좀 더 컸다. 들뜬이합체 형광세기의 변화로부터 Stern-Volmer 상수를 얻어 Table 3에 함께 수록하였다. Stern-Volmer 상수는 대체로 분자부피의 함수로 볼 수 있다. 그렇지만 Table 3에서 보듯이 이들 염소가 치환된 용매들이 형광세기를 변화시키는 경향은 앞에서 살펴본 benzyl acetate 또는 mesitylene 등과 같은 방향족 탄화수소와는 달리 분자부피의 함수로 관련짓기 어려우며, 또 위에서 언급한 연구보고와도 맞지 않은 결과이다¹⁶. 염소가 치환된 용매들의 효과에 관해서는 많은 조사가 이루어져야 할 것으로 보인다.

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원(과제번호 88093303)으로 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드

립니다.

인 용 문 헌

1. (a) R. Li, Ph. D. Dissertation, Polytechnic Institute of New York, 1983; (b) A. Eisenberg and M. King, "Ion-Containing Polymers", Academic Press, New York, 1977; (c) L. Holliday, Ed., "Ionic Polymers", Applied, Science, London, 1975.
2. F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3163 (1965).
3. N. J. Turro and T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7224 (1981).
4. D. Phillips and A. J. Roberts, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **77**, 2725 (1981).
5. S. Ito, M. Yamamoto, and Y. Nishijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 35 (1981).
6. Y. Wang, M. C. Crawford, and K. B. Eisenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5824 (1982).
7. Y. Okamoto, Y. Ueba, N. F. Dzhanibekov, and E. Banks, *Macromolecules*, **14**, 71 (1981).
8. A. J. Roberts, in "Photophysics of Synthetic Polymer", ed. by D. Phillips and A. J. Roberts, Whittable Litho Ltd., England (1982).
9. S. P. Sinha, ed., "Systematic and the Properties of the Lanthanides", D. Reidel Publ. Co., 1983.
10. A. J. Harwood, *Angew. Chem. Internat Edit*, **4**, 394 (1965).
11. C. David, M. Lempereur and G. Geuskens, *European Polymer J.*, **9**, 1315 (1973).
12. J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley, New York, 1970.
13. Y. H. Lee, S. C. Kang, and K. J. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **34**, 91 (1990).
14. R. M. Masegosa, I. H. -Fuentes, I. F. de Piérola, and A. Horta, *Polymer*, **28**, 231 (1987).
15. D. H. Park and K. J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **7**, 42 (1986).
16. H. -J. Bai, T. Miyashita and M. Matsuda, *British Polymer J.*, **20**, 125 (1988).