creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사학위논문

Perylene 유도체에서의 Radical-Enhanced Intersystem Crossing

: Triplet Photosensitizer 적용을 위한 광물리적특성 및 스핀 동역학 연구

A Study on Radical-Enhanced Intersystem Crossing in Perylene Derivatives

: Photophysics and Spin Dynamics for Triplet Photosensitizers

2020년 8월

서울대학교 대학원

공과대학 재료공학부

정양호

Perylene 유도체에서의 Radical-Enhanced Intersystem Crossing : Triplet Photosensitizer 적용을 위한 광물리적특성 및 스핀 동역학 연구

A Study on Radical-Enhanced Intersystem Crossing in Perylene Derivatives : Photophysics and Spin Dynamics for Triplet Photosensitizers

지도교수 김재필

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2020 년 06 월

서울대학교 대학원

공과대학 재료공학부

정양호

정양호의 석사 학위논문을 인준함

2019 년 06 월

위 원 장 장지영 (인)

부 위 원 장 김재필 (인)

위 원 안철희 (인)

초 록

Triplet Photosensitzers (TPs)는 유기광촉매반응, 광 역학 치료, Photon upconversion 등 다방면에 응용될 수 있는 활용성 때문에 이에 관한 이론적, 실험적 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 본 연구에서는 Perylene-stable free radical 시스템을 TPs 로 응용하기 위한 가능성을 확인하기 위해 Singlet oxygen quantum yield (SOQY)를 측정하였고 이와 관련한 Radical-enhanced intersystem crossing (EISC) 과정을 알아보기 위해 Time-resolved transient absorption 과 Continuous wave electron paramagnetic resonance 을 측정하였다. 또한 광물리과정에서 각각의 에너지 준위를 확인하기 위해 DFT calculation 을 실시하였다. Perylene 에 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxyl free radical, TEMPO, 이 연결된 화합물에서 30ps 미만의 빠른 Singlet excited state quenching 이 발생하였고, 1.8 μs 의 Triplet lifetime 과 현저하게 높은 SOQY (Φ_{Δ}=0.89)가 관측되었다. 또한 Perylene 과 Radical 사이 Electronic orbital overlap 에 영향을 줄 수 있는 Donor moiety (Triphenylamine, TPA)를 도입한 Donor-Perylene-Radical (Donor-Acceptor-Radical)의 경우, 마찬가지

로 현저한 Fluorescence quenching (ϕ_F < 0.01) 과 2.7μs 의 Triplet lifetime 나타났으나 EISC 효율은 감소하였다 (ϕ_Δ = 0.06).

결과적으로, 그동안 Perylene 을 이용한 선행연구들에서 최대 31%의 TPs 로서 응용하기에 충분하지 않은 Triplet state quantum yield 를 보였던 것과 비교하여, 본 연구에서는 Perylene 의 전자적 환경을 현저하게 변화시킬 수 있는 위치에 Radical 을 도입하였을 때 EISC 메커니즘에 의해 ISC 효율이 눈에 띄게 증가할 수 있는 것을 확인하였다. 또한 Chromophore-radical 시스템에 Donor moiety 의 도입으로 Charge transfer state 가 형성되고 이로부터 Non-radiative decay 가 발생하여 ISC 효율이 감소될 수 있될 수 있음을 확인하였다.

주요어 : Triplet Photosensitizer, Spin Multiplicity, Intersystem Crossing, Stable Free Radical, Electron Spin Polarization. Singlet Oxygen Quantum Yield.

학번 : 2018-20613

목 차

초록 ····· i

목차 ····· iv

Figure List ····· vii

Table List ····· x

1. 서론 ····· 1

2. 실험방법 ····· 6

2.1 시약 및 장비 ····· 6

2.2 물질의 합성 및 구조분석 ····· 8

2.2.1 PBI 합성 (1) ····· 8

2.2.2 PBr 합성 (2) ····· 9

2.2.3 PC 합성 (3) ····· 9

2.2.4 PT 합성 (4) ····· 10

2.2.5 TPT 합성(5) ····· 11

2.2.5.1 TPT-PBI-Br 합성 ····· 11

2.2.5.2 TPT 합성 ····· 11

2.3 분광 특성 측정·····12

2.4 Singlet Oxygen Quantum yield 측정·····12

2.5 Electron Paramagnetic Resonance 측정·····12

2.6 DFT calculation·····12

3. 실험 결과 및 논의 ····· 14

3.1 분광 특성 분석 ····· 14

3.2 EISC 와 ESP ····· 18

3.3 EPR spectroscopy ·····20

3.4 Nanosecond – TA spectroscopy·····23

3.5 Femtosecond – TA spectroscopy·····24

3.6 Singlet Oxygen Quantum Yield·····26

3.7 Jablonski Energy Diagram ·····32

4. 결론 및 요약 ·····34

5. 참고 문헌 ····· 36

Abstract ····· 47

[Figure List]

Fig. 1. UV/vis absorption spectra of PC, PT and TPT

Fig. 2. Florescence emission spectra of PC, PT and TPT

Fig. 3. Normalized absorption and fluorescence spectra of PT and TPT in toluene and butyronitrile

Fig. 4. Proposed photophysics processes for EISC and T_1 quenching

Fig. 5. CW-EPR spectra of PT and TPT in toluene

Fig. 6. Ns-transient absorption spectra in (a) PT and (b) TPT in the deaerated toluene. (c) and (d) decay profiles of the excited triplet states in PT and TPT

Fig. 7. Fs-transient absorption spectra in PC (a) in toluene. Excitation pump pulse is at 530 nm and (b) evolution-associated spectra of PC.

Fig. 8. fs-transient absorption spectra in (a) PT and (b) TPT in toluene. Excitation pump pulse is at 530 nm. (c)

and (d) species-associated spectra of PT and TPT, respectively.

Fig. 9. Photoluminescence from singlet oxygen in aerated toluene with PBI, PBr, PC, PT, TPT and reference.

Fig.10. Jablonski Diagram Illustrating the Photophysical Processes in PT and TPT

[Table List]

Table 1. Photophysical parameters of the compounds in toluene

1. 서론

Triplet photosensiters (TPs)는 Triplet state를 효율적으로 생성할 수 있는 화합물이며 이를 바탕으로 유기광촉매반응 [14, 15, 16], 광 역학 치료 (Photodynamic Therapy) [11, 12, 13], Photon upconversion [17, 18, 19] 등에 응용될 수 있다. 이러한 TPs의 다용도성으로 인해 Triplet state 형성과정에 관한 이론적, 실험적인 연구가 지속되고 있다 [3, 4, 5, 6]. TPs에 요구되는 특성들은 가시광영역에서의 강한 흡수도, Triplet excited state에서의 긴 Lifetime 등이 있지만, 무엇보다 $S_1 \rightarrow T_n$ Intersystem crossing(ISC)을 강화하는 것이 가장 필수적이다 [10]. ISC를 강화하기 위한 접근들 중 가장 대표적인 방법은 Chromophore에 할로겐 원소, 전이금속 등의 Heavy atom을 도입하여 Heavy atom effect를 발생시키는 것이다 [34, 35]. 하지만 이러한 전략은 Heavy atom이 분자량이 큰 Chromophore에 도입되었을 때는 ISC 강화에 대한 효과가 효율적이지 못하다는 보고가 있고 [41], Heavy atom의 세포 독성으로 생체 응용이 제한될 수 있기 때문에 최근에는 Heavy atom을 사용하지 않는 방법들로 연구가 진행되고 있다. 이중 대표적인 것은 Donor-Acceptor 분자구조를 이용한 Charge transfer-induced

ISC 이다 [23, 24, 25, 26]. 하지만 이 역시 ISC 보다 Charge transfer state로부터 Non-radiative decay가 우세하게 발생할 수 있는 가능성이 있고, TPs 의 성능이 용매의 극성이 커지면서 현저하게 줄어들게 되어 한계점이 존재한다 [23, 24, 42]. 이 외 ISC를 강화하기 위한 방법으로는 Spin converter의 도입 [28, 29, 30], Exciton coupling을 유도하는 것 등이 있지만 [31, 32, 33], Heavy atom 없이 Chromophore의 효율적인 ISC를 기대하기 힘든 점과 합성에서 어려움의 문제가 따른다. 따라서 이러한 제한사항을 개선하고 ISC를 강화할 수 있는 새롭고 다양한 전략이 요구되고 있다.

최근 Stable free radical, 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxyl free radical (TEMPO) 를 Chromophore에 도입하여 ISC를 강화하는 연구가 각광받고 있다 [3, 4, 5, 6]. 이러한 Chromophore-radical 시스템에서는 Fluorescnece quenching이 나타나는데, 이는 여기된 Chromophore와 Radical 사이 Spin interaction에 의해 발생한다. 이러한 Spin interaction에 의해 Chromophore-radical 시스템은 새로운 스핀 다중도를 (Spin multiplicity) 갖게 되며 결과적으로 Doublet 혹은 Quartet state가 될 수 있다 [2, 3, 4, 5]. Chromophore의 $S_1 \rightarrow T_n$ ISC는 Singlet excited state에 있는

Chromophore와 Non-Boltmann distribution population (Spin polarization, more populated α 또는 β spin) 을 갖는 Radical 사이 Electronic orbital overlap으로 인한 Spin interaction으로 강화될 수 있다 (Radical-enhanced intersystem crossing, EISC) [2-6]. 따라서 현재 이러한 Stable free radical을 이용한 방법이 Triplet state 형성 효율을 높이는 기존 방법들에 대한 대안으로서 제시되고 있다 [3, 4, 5, 6]. 하지만 이 부분에서도 현재 EISC 메커니즘의 이론적 규명, 합리화 및 일반화가 명확하게 이루어지지 않았고, Radical 과 Chromophore 사이 Spin interaction에 영향을 주는 둘 사이 거리, 구조적, 전자적 요소들과 ISC 강화와의 상관관계에 대한 이론 정립 및 규명이 더욱 필요한 상황이기 때문에 지속적인 연구가 요구된다.

가시광영역에서 강한 흡수도, 우수한 내광성 및 열, 화학 안정성을 가진 것으로 잘 알려진 Perylenebisimide (PBI)를 이용한 선행연구들에서 [24, 25, 36], Spin Orbit-induced ISC (SO-ISC)에 의한 Triplet state 형성 효율이 낮은 것으로 (<2%) 보고되어왔다. 또한 PBI와 Stable radical을 이용한 EISC 경우에서도, Perylene 유도체들의 평균적인 Triplet state life time인 100μs [22, 39] 보다 훨씬 짧은 Triplet state lifetime (<10 μs)과 최대

31%의 응용하기에 충분하지 않은 Triplet state quantum yield를 보여 Perylene은 TPs로 적용하기에는 본질적으로 ISC 효율이 떨어지는 것으로 알려져 왔다 [7, 8, 9]. 이와 관련하여, 그동안 주로 Electron spin polarization 현상과 EISC 메커니즘에 대한 이론적인 해석을 하는데 초점이 맞추어져 있는 선행 연구들과 비교하여 [2, 9, 20, 21], 본 연구에서는 이전에 보고된 광물리적특성들을 정량적으로 개선하기 위한 방향으로 연구를 전개하여 Perylene에 Radical을 도입한 시스템을 TPs로 응용할 수 있는지에 대한 가능성을 확인하고자 하였다.

Perylene 유도체의 Bay position에 치환체를 도입하는 것은 분자의 전자적인 특성을 현저하게 변화시키는 것으로 알려져 있다 [37]. 따라서 Bay position에 Radical을 도입하는 전략은, 이전 연구들에서 시도된 Imide position에 Radical을 도입한 것과는 다르게, Perylene moiety와 Radical 사이 Spin interaction을 더욱 유효하게 할 것을 기대하여 Perylene-TEMPO dyad를 합성하였다. 그리고 Wasilelwski et al. 에 의하면 [9], Ring-fused Perylene-nitroxide의 내부에서 Chromophore와 Radical 사이 너무 가까운 거리로 인해 강한 Spin interaction이 유도되었는데, 결국 이는 매우 짧은 Triplet state lifetime으로 이어졌기 때문에 Perylene과

Radical 사이에 Spacer를 (-O-, ether linkage) 도입하여 둘 사이 거리를 증가시켜 적절한 Spin interaction을 유도하고자 하였다. 이를 통해 이전보다 길어진 Triplet lifetime을 기대하였다. 또한 Radical이 Chromophore에 연결된 위치의 반대편 Bay position 에 강한 Donating power를 가진 Triphenylamine (TPA) 도입하여 전자 구름을 밀어주게 되면 Radical과 Chromophore의 Electronic orbital overlap이 증가하고, 그 결과 Spin interaction이 ISC 효율 증가에 유리하게 작용할 것을 기대하여 TPA-Perylene-TEMPO(D-A-R) triad를 합성하였다. Radical을 도입하여 합성된 Perylene 유도체들의 광물리적특성들은 UV/vis spectroscopy, International FP-8500ST spectro-fluorometer, time-resolved pump-probe spectroscopy와 continous wave-electronic paramagnetic resonance(CW-EPR) spectroscopy 등을 통해 분석되었다.

2. 실험방법

2.1 시약 및 장비

2.1.1 시약

합성에 이용된 모든 시약은 Sigma-Aldrich, TCI, Alfa Aesar 에서 구입하였고, 별도의 정제 없이 실험에 이용하였다. 이외의 용매는 모두 삼전화학에서 구입하여 이용하였다. 모든 최종 생성물은 column chromatography를 통해 정제되었다.

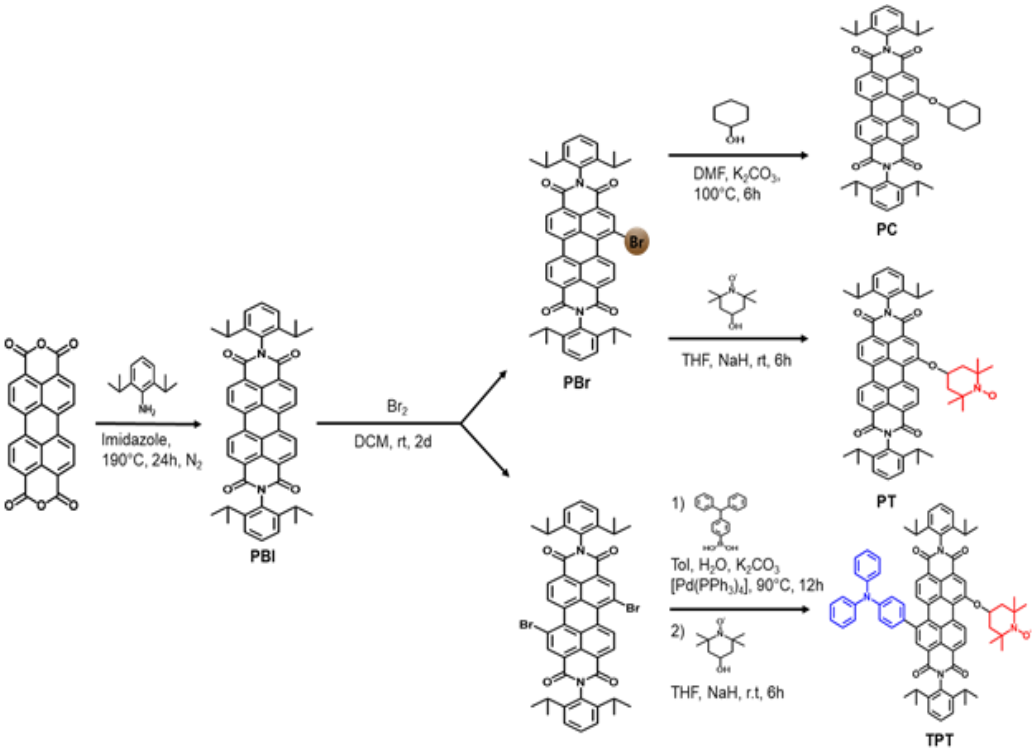
2.1.2 장비

합성한 염료의 구조를 확인하기 위해 ^{1}H, ^{13}C NMR 분석을 이용하였다. ^{1}H NMR은 Bruker사의 Avance Ⅲ (500MHz)를 사용하였고 측정 시 용매는 Dimethyl Chloride를 이용하여 진행하였다. 또한 합성한 염료의 질량은 Applied Biosystems사의 Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometer (MALDI-TOF)를 통해 측정하였다. 그리고 염료의 UV-visible spectroscopy를 평가하기 위하여 PerkinElmer사의 Lambda 25, LS 55를 이용하여 염료의 형광 스펙트럼과 발광스펙트

럼을 측정하였다. 마지막으로 형광 Quantum Yield 측정은 Jasco 사의 International FP-8500ST spectro-fluorometer를 이용하여 측정하였다. Continuous wave electron paramagnetic spectroscopy(CW-EPR)은 Bruker사의 Biospin EMXmicro-9.5/2.7을 사용하여 측정되었다. Femtosecond transient absorption spectra 는 Palitra 사의 Optical Parametric Amplifiers pump와 Integra-C사의 White light continuum(WLC) probe를 사용하여 측정되었다.

2.2 물질의 합성 및 구조분석

Perylene을 기반으로 합성된 모든 화합물의 합성 과정은 아래 scheme 1에 요약되어 있다.



Scheme 1. Synthesis of PBI, PBr, PC, PT and TPT

2.2.1 PBI 합성

Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (3.92 g, 0.01 mol), 2,6-diisopropylaniline (5.65 ml, 0.03mol), m-cresol (60 ml) 그리고 isoquinoline (6 ml)를 50° C에서 2시간 동안 교반한다. 이후 혼합물의 온도를 190° C로 올리고 24시간 동안 반응시

킨다. 따듯한 혼합 용액을 60ml acetone에 붓고 Ice bath에 넣어 24시간 cooling 시킨다. 침전물은 필터를 통해 여과되어 진공상태에서 80° C에서 건조되었다. CH_2Cl_2/MeOH(40:1)을 eleuent로 silica gel을 이용하여 column chromatography를 통해 정제하면 적색 고체로 PBI가 얻어진다. Yield 56.4%; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm): 8.80 (d, 4H), 8.75 (d, 4H), 7.50 (t, 2H), 7.36 (d, 4H), 2.75 (septet, 4H), 1.19 (d, 24H); MALDI-TOF MS: m/z 712.10 (100%, $[M + 2K]^+$).

2.2.2 PBr 합성

위 반응에서 얻어진 PBI와 bromine 68당량을 DCM에 넣고 상온에서 이틀 동안 교반한다. 이후 미반응 PBr_2(26%), PBr(57%) 그리고 미반응 PBI가 얻어진다. CH_2Cl_2/Hexane(4:1)을 eleuent로 silica gel을 이용하여 column chromatography를 통해 정제하여 PBr을 얻어낸다. Yield 36.7%; %; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm): 9.85 (d, 1H), 9.03 (s, 1H), 8.80(m, 3H), 8.72 (d, 1H), 8.71 (d, 1H), 7.51 (t, 2H), 7.36 (d, 4H), 2.76 (septet, 4H), 1.18 (d, 24H); MALDI-TOF MS: m/z 790.96 (100%, $[M + 2K]^+$).

2.2.3 PC 합성

PBr(0.4g, 0.506mmol)과 cyclohexanol(0.202g, 4eq)은 질소기체하에서 50ml DMF에 Potassium carbonate anhydrous 3eq를 넣고 100° C에서 6시간 동안 교반한다. PC는 CH_2Cl_2을 eleuent로 silica gel을 이용하여 column chromatography를 통해 정제하여 PC를 얻어낸다. Yield 72.2%; MALDI-TOF MS: m/z 808.39 (100%, $[M + 2K]^+$).

2.2.4 PT 합성

10ml THF에 4-hydroxy-TEMPO(0.141g, 0.900mmol)을 녹인 혼합 용액을 THF에 sodium hydride(0.764mmol)을 녹인 ice-cold suspension 혼합 용액에 drop-wise로 넣고 30분간 교반한다. 이후 이 용액을 PBr(0.4g, 0.506mmol)을 THF에 녹인 혼합 용액에 질소 가스와 함께 넣고 실온에서 6시간 반응시킨다. 그런 다음 반응물을 물과 DCM으로 세번 추출 후 toluene에 ethyl acetate를 10% 녹인 elenent로 column chromatography를 이용하여 정제한다. Yield 88.9%; MALDI-TOF MS: m/z 880.43 (100%, $[M + 2K]^+$). Elemental Analysis: C, 77.70; H, 6.64; N, 4,77; O,

10.89

2.2.5 TPT 합성

2.2.5.1 TPA-PBI-Br

PBr을 합성하며 얻어진 dibromo-PBI와 4-(diphenylamino)-phenylboronic acid(0.24g, 1.2eq)를 질소 기체 하에서 toluene 30ml에 용해시킨다. 이후 1.5M 농도의 potassium carbonate 10ml, [Pd(pph3)4] 0.025g, tetrabutlyammonium bromide 0.060g 를 혼합 용액에 첨가한다. 혼합물은 질소 기체 하 90° C에서 12시간 동안 반응시킨다. 이후 DCM과 물로 추출하여 magnusium sulfate를 통해 여과시킨다. 최종 생성물은 toluene에 ethyl acetate를 10% 녹인 elenent로 column chromatography를 이용하여 정제한다. Yield 35.2%; MALDI-TOF MS: m/z 1031.33 (100%, $[M + 2K]^+$).

2.2.5.2 TPT

10ml THF에 4-hydroxy-TEMPO(0.141g, 0.900mmol)을 녹인 혼합 용액을 THF에 sodium hydride(0.764mmol)을 녹인 ice-cold suspension 혼합 용액에 drop-wise로 넣고 30분간 교반한다. 이후 이 용액을 TPA-PBI-Br(0.15g, 0.145mmol)을

THF에 녹인 혼합 용액에 질소 가스와 함께 넣고 실온에서 6시간 반응시킨다. 그런 다음 반응물을 물과 DCM으로 세번 추출 후 toluene에 ethyl acetate를 10% 녹인 elenent로 column chromatography를 이용하여 정제한다. Yield 77.4%; MALDI-TOF MS: m/z 1123.54 (100%, $[M + 2K]^+$). Elemental Analysis: C, 80.11; H, 6.36;, N, 4.98; O, 8.54

2.3 분광 특성 측정

합성된 5가지 물질, PBI, PBr, PC, PT 와 TPT를 toluene에 1×10^{-5} M의 동일한 농도로 용해시켜 UV-vis spectrophotometer, 이용하여 흡광 스펙트럼과 발광 스펙트럼 측정을 진행하였다. 측정할 파장 영역대는 염료들의 비교를 용이하게 하기 위해서 흡광은 300nm~700nm영역, 발광은 500nm~800nm 영역으로 설정하였다. 형광 Quantum Yield 측정은 Jasco사의 International FP-8500ST spectro-fluorometer를 이용하여 측정하였다. Transient Absorption 측정은 Time-Resolved Spectroscopy pump-probe spectrometer를 이용하여 측정되었다. 생성되는 OPA pulse는 폭이 100fs이고 평균 출력은 100mW에서

진행되었다. 280-2700nm pump pulse와 White light continuum(WLC) probe pulse가 사용되었다.

2.4 Singlet Oxygen Quantum yield 측정

합성된 5가지 물질, PBI, PBr, PC, PT, TPT의 Singlet oxygen은 photoluminescence(PL) spectrofluorimeter로 측정되었다. PL신호는 합성된 물질들의 근적외선 영역 1272nm에서 singlet oxygen의 PL 최대 강도와 레퍼런스 물질의 값을 대입하여 식 (1)을 이용하여 구했다.

$$\Phi_{\Delta}^{S} = \Phi_{\Delta}^{r} \frac{(1-10^{Abs^{r}})}{(1-10^{Abs^{S}})} \frac{I_{\Delta}^{S}}{I_{\Delta}^{r}} \quad (1)$$

2.5 Electron Paramagnetic Resonance 측정

Radical이 포함된 PT, TPT는 1×10^{-4} M 농도로 Bruker Biospin EMXmicro-9.5/2.4 EPR spectrometer를 통해 측정되었다.

2.6 DFT calculation

PT와 TPT의 분자 구조 optimization과 energy level 계산을 위해 computational calculation(DFT/B3LYP/6-31G, Gaussian 09 program)을 이용하였다.

3. 실험결과 및 논의

3.1 분광 특성 분석

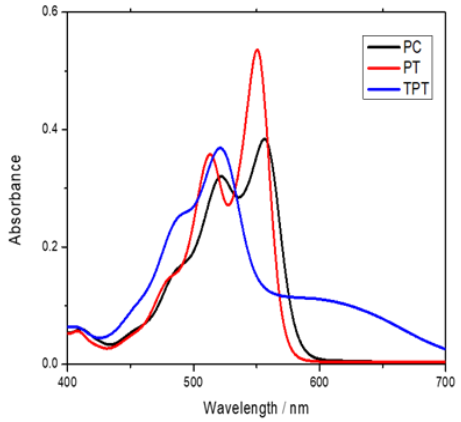


Figure 1. UV/Vis absorption spectra of the compounds. c=1.0 ×10^{-5}M, in toluene, rt.

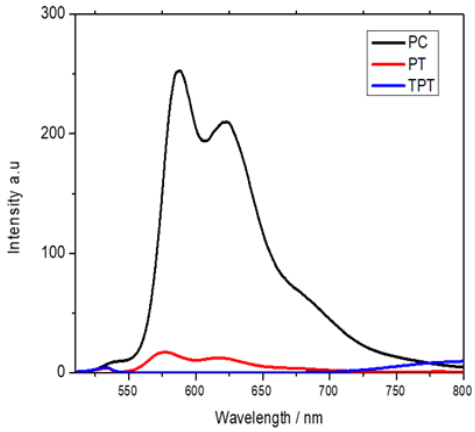


Figure 2. Florescence emission spectra of PC, PT and TPT. Optically matched solutions were used. (λ_{ex}=400 nm). c ≈ 1.0 ×10^{-5}M, in toluene, rt.

Figure 1은 가시광영역에서 PC, PT, TPT의 흡수 그래프를 나타낸다. 먼저 PT, PC는 둘다 550nm 주위에서 주요한 흡수를 보인다. Radical을 포함한 PT와 Reference인 PC의 그래프 개형과 흡수파장 영역의 큰 차이가 없는 것으로 보아 Ground state에서 흡수가 발생할때는 Radical 과 Perylene 사이 약한 Electronic interaction이 발생하는 것으로 볼 수 있다. TPT의 경우 530nm 에서 주된 흡수가 발생하며, 600nm 주위에서 폭넓고 특징없는 그래프 개형이 나타난 것으로 보아 Donor-Acceptor-Radical(D-A-R) 구조에서 Charge trasnfer(CT)가 발생하여 CT state 흡수가 발생한 것으로

보여진다. Figure 2에서 PC, PT의 경우, PC는 흡수 그래프와 Mirror image 형태의 형광 그래프를 보였지만 이에 비해 Radical이 도입된 PT는 PC보다 현저히 낮아진 형광세기를 보였다. 이러한 Singlet excited state quenching은 EISC에 의한 것이라고 제안할 수 있다. 먼저 Fluorescence quenching을 일으키는 여러가지 메커니즘들 중 하나인 Forster 혹은 Dexter energy transfer는, TEMPO의 n$-\pi*$ transition oscillator strength가 작기 때문에 가시광영역에서의 흡수가 잘 발생하지 않는 것으로 알려져 있고, Perylene의 형광과 TEMPO의 흡수 스펙트럼의 영역이 서로 맞지 않기 때문에 쉽게 제외될 수 있다 [7, 8, 27]. 또 다른 가능한 Quenching 메커니즘인 Photo-induced electron transfer (PET)는 전기화학적 실험에 근거하여 열역학적으로 발생하기 어려운 것을 설명할 수 있다 [7, 8]. 마지막으로, PT는 현저하게 높은 Singlet oxygen quantum yield (SOQY, ϕ_{Δ} = 0.89)를 보였는데 (Figure 4) 이는 Triplet-triplet energy transfer에 의해 생성되기 때문에 Singlet excited state 사이 Internal conversion(IC) 에 의한 Quenching 현상으로 볼 수 없다. TPT의 경우, 먼저, Figure 1 600nm 주위에서 CT state 형성을 의미하는 흡수 그래프가 나타났고, Figure 3에서 형광 그래프가 큰 Stokes shift와 함께 Mirror

image와는 다른 형태로 나타났기 때문에 TPT에서 CT state emission이 발생한 것으로 해석할 수 있다. 따라서 TPT의 Fluorescence quenching은 D-A-R 구조에서 Charge transfer에 의해 형성된 CT state에서 Non-radiative decay 때문인 것으로 제안한다 [23, 24, 42]. 이로 인해 ISC가 발생하기 전부터 대부분의 Excited state가 Quenching되어 낮은 형광양자수율과 (ϕ_{Δ} = 0.01) ISC 효율이 나타난 것으로 해석할 수 있다 (ϕ_{Δ} = 0.06).

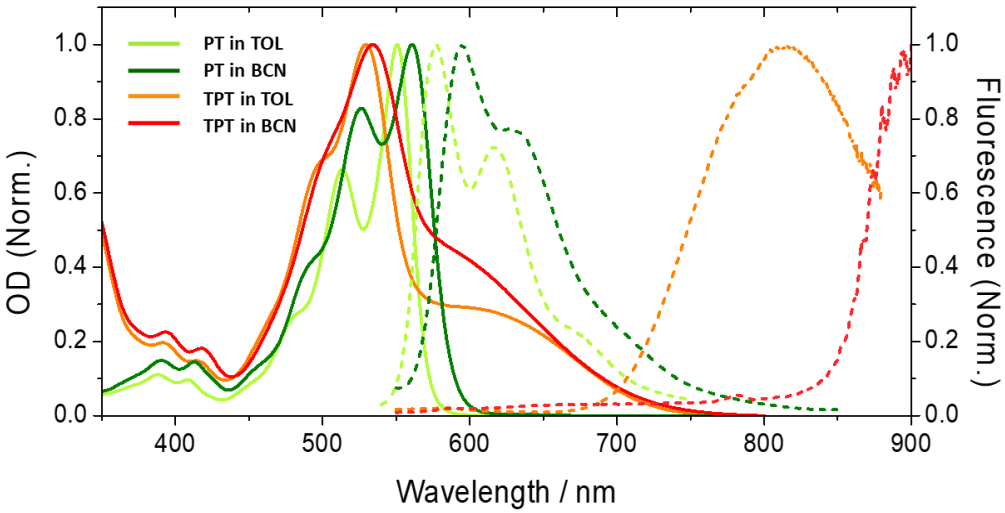


Figure 3. Normalized absorption and fluorescence spectra for PT and TPT in toluene and butyronitrile.

Table 1. Photophysical parameters of the compounds, in toluene**,** c=1.0 ×10^{-5}M**,** rt.

	λ_{abs}/nm	λ_{em}/nm	[(a)]Φ_F	[(b)]Φ_Δ	[(c)]τ_F	[(d)]τ_T
PBI	525	542	0.91	0.15	–	–
PBr	526	547	0.74	0.05	4.1ns	–
PC	555	588	0.74	0.07	4.8ns	–
PT	552	582	0.01	0.89	<30ps	1.8μs
TPT	535	810	<0.01	0.06	1.3ns	2.7μs

(a) Φ_F : fluorescence quantum yield, (b) Φ_Δ : singlet oxygen quantum yield, (c) τ_F : fluorescence lifetime, (d) τ_T : triplet lifetime

3.2 Singlet Oxygen Quantum Yield

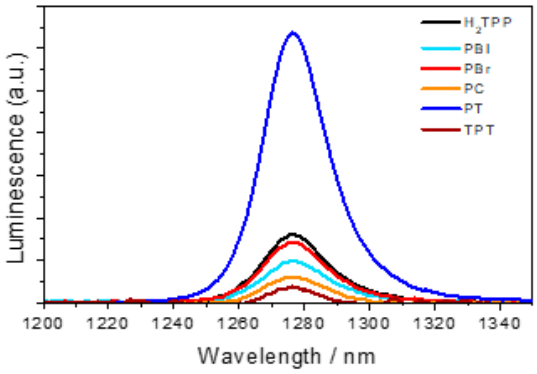


Figure 4. Photoluminescence from singlet oxygen in aerated toluene. The sensitizers are PBI, PBr, PC, PT, TPT and H_2TPP (Reference, ϕ_Δ = 0.7 in toluene)

ISC 효율과 Photodynamic theraphy로의 응용 가능성을 확인하기 위해 Singlet oxtgen quantum yield (SOQY, Φ_Δ)을 측정하였다 (Figure 4, Table 1 b). Singlet oxygen은 Triplet state에서 Energy transfer에 의해 생성되기 때문에 Triplet state quantum yield와 근사값을 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서 이를 통해 ISC 효율을 판단할 수 있다 [3, 4, 6]. SOQY는 Reference 물질을 사용하여 식 (1)을 통해 구해졌다. 먼저 Heavy atom이 도입된 PBr의 경우 (ϕ_Δ = 0.05), Reference인 PBI (ϕ_Δ = 0.15)에 비해 SOQY에서 상승효과가 나타나지 않았는데, 이는 Perylene과 같이 분자량이 큰 Chromophore에서는 Heavy atom effect가 효율적이지 못하다는 보고에 부합하는 것으로 해석할 수 있다 [41]. PT는 (ϕ_Δ = 0.89)

Radical이 포함되지 않은 PC(ϕ_Δ = 0.07)에 비해 현저하게 높은 SOQY가 나타난 것을 보아 Radical로 인해 ISC 효율이 강화된 것으로 볼 수 있다. 반면 TPT의 경우, SOQY(ϕ_Δ = 0.06), 형광양자수율(ϕ_F = 0.01)이 모두 낮은 값으로 측정되었는데, 이는 ISC 가 발생하기 이전부터 CT state에서 대부분의 Exicted state가 Non-radiative decay 되었기 때문인 것으로 보인다.

3.3 Radical-Enhanced ISC 와 Electron Spin Polarization

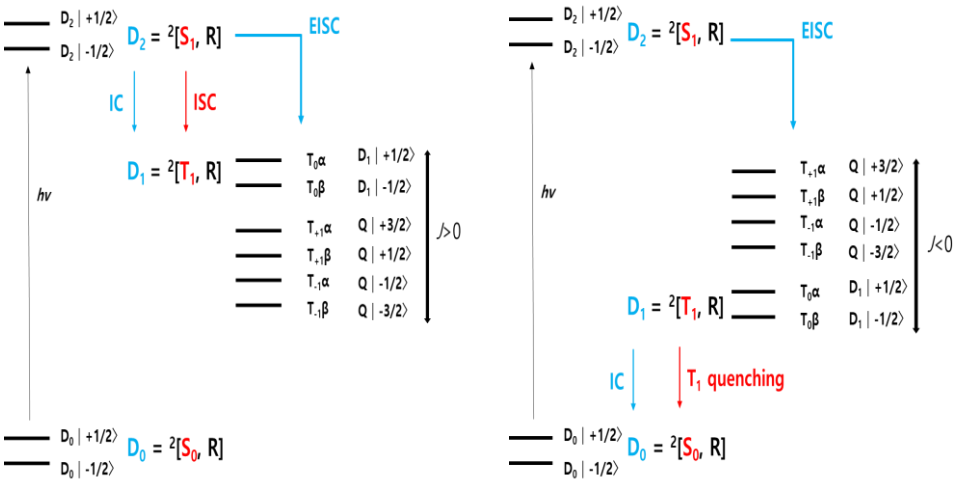


Figure 5. Proposed photophysical processes for EISC and T_1 quenching

Chromophore-radical 시스템에서 두 Moiety 사이 Spin interaction에 의해 Chromophore에 Radical이 도입된 전체 분자의 Spin state는 Doublet 혹은 Quartet state가 될 수 있다(D_0 : $^2[S_0, R]$, D_2 : $^2[S_1, R]$, D_1 : $^2[T_1, R]$ 그리고 Q : $^4[T_1, R]$) [2-6]. 다시 말하면, Chromophore-radical 시스템 분자의 Electronic state는 Doublet 또는 Quartet state가 될 수 있고, 이때 Chromophore의 Spin state는 Singlet 혹은 Triplet state에 있을 수 있다. Figure 5에서, Chromophore-radical의 Spin state는 Chromophore와 Radical 사이 Spin interaction에 의해 Doublet state가 되고, 가시광영역의 빛을 흡수하면서 D_2 $^2[S_1, R]$로 여기 된다. 이때

Chromophore는 S_1 이며, 다시 전체 분자가 더 낮은 에너지 레벨인 D_1 $^2[T_1, R]$로 Internal conversion(IC)이 일어나게 되면서 Chromophore는 T_1 이 된다. 이때 전체 분자의 $D_2 \rightarrow D_1$은 서로 Spin state가 같고 둘 사이 에너지 갭 이 D_1/D_0 보다 작기 때문에 이러한 Electronic relaxation이 더 빠르게 일어날 수 있어 Chromophore-radical의 $D_2 \rightarrow D_1$ IC이 Chromophore의 $S_1 \rightarrow T_1$ ISC 강화로 이어지게 된다 (Radical-enhanced intersystem crossing, EISC). 이 과정의 결과로 형성된 T_1 은 Polarization (α, β spin state)된 Radical과 Spin interaction으로 세 가지 Spin state (T_{+1}, T_{-1}, T_0) 로 Polarization 된다. Exicted triplet state로부터 형성된 자기장은 Radical에 다시 영향을 주게 되고 결국 이들 사이 State mixing이 일어나면서 Excited quartet states (Q)을 포함한 총 6개의 Energy state가 형성된다 [4, 7, 8, 21]. 이때 Q state는 D state와 스핀 다중도 (spin multiplicity)가 다르기 때문에 $D_2 \rightarrow D_1$이 $D_2 \rightarrow Q$보다 더 원활하게 일어나게 되어 D_1의 Population이 Q보다 상대적으로 더 크게 된다. 이러한 두가지의 전이 과정은 D_1과 Q의 에너지 Separation parameter ($J=D_1-Q$)인 J의 값과 에너지 갭에 따라 Triplet state population에 기여할 수 있다 [2]. 상대적으로 더 많은 Population인 D_1이 Q state보다 더 낮

은 에너지 레벨에 있고 ($D_1-Q=J<0$) Ground state와 가깝다면 Triplet state qeunching이 발생하게 된다.

3.4 EPR spectroscopy 분석

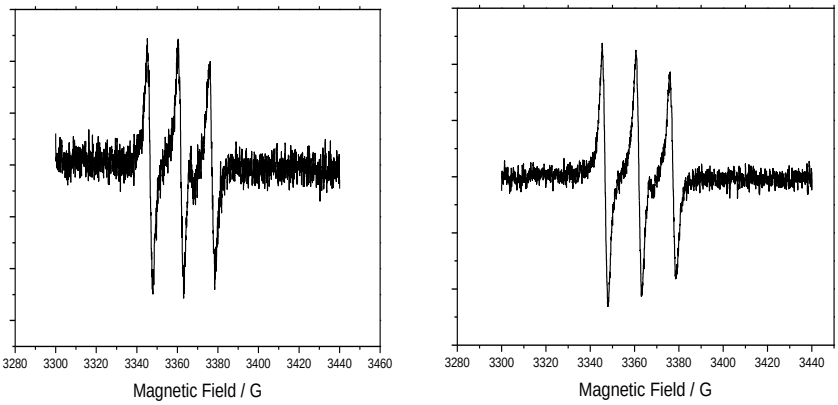


Figure 6. CW-EPR spectra of PT and TPT respectively obtained in toluene at X-band(9.44GHz), c≈1.0×10^{-4}M at rt with 1G modulation amplitude and 100kHz modulation frequency.

자기장에서 PT, TPT에 포함된 TEMPO가 Polarization되어 Microwave에 의한 Resonance가 발생하는 것을 확인하기 위해 Continuous wave electron paramagnetic resonance spectroscopy (CW-EPR)을 측정하였다. Figure 6은 실온에서 EPR specra를 나타낸다. PT, TPT에 도입된 TEMPO 의 ^{14}N-O 에서, 산소 원자의 Unpaired 전자 스핀과 ^{14}N의 핵 스핀과의 상호작용에 의한 Hyperfine splitting으로 전형적인 세 갈래의 g-isotropic EPR spectra가 나타났다 [21]. PT, TPT에서 각각 15.59G, 15.46G Hyperfine constant와 2.0063, 2.0061의 g-factor가 구해졌다.

3.5 Nanosecond transient absorption spectroscopy (ns-TA) : electronic triplet excited states of PT and TPT

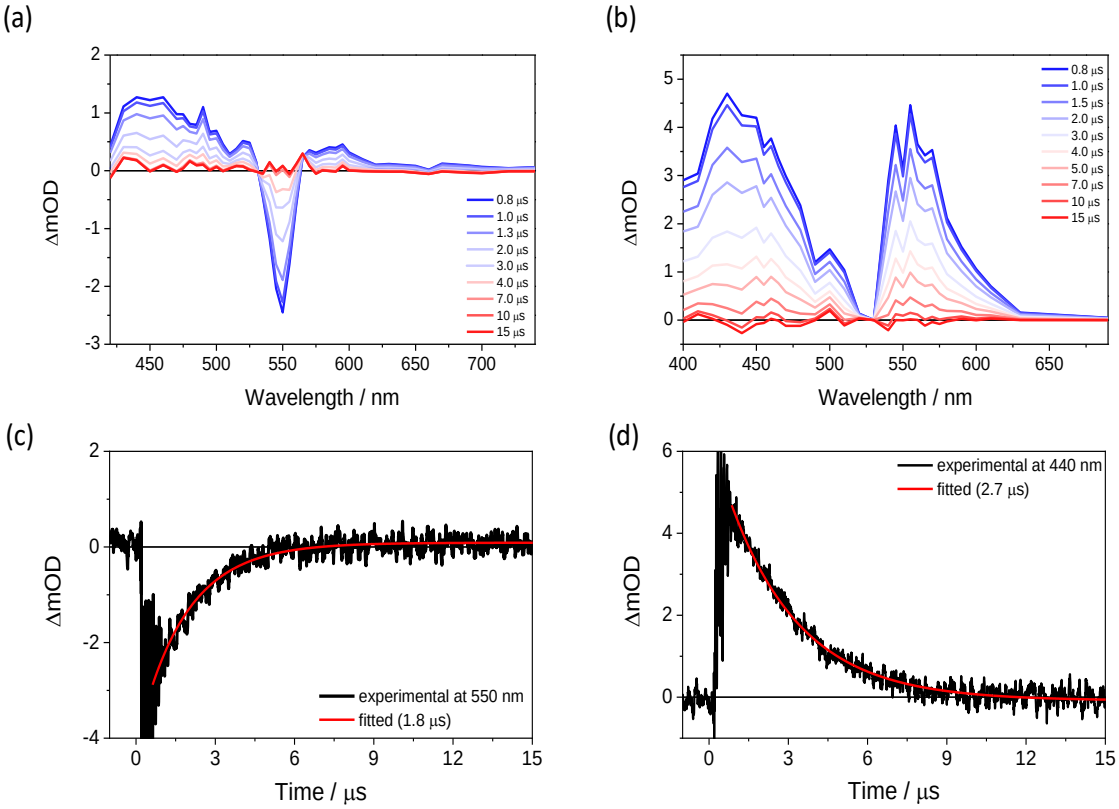


Figure 7. ns-transient absorption spectra in (a) PT and (b) TPT in the deaerated toluene. Excitation pump pulse is at 530 nm (PT) and 550 nm (TPT). (c) and (d) decay profiles of the excited triplet states in PT and TPT at 550 nm and 440 nm, respectively.

PT, TPT에서 Triplet state가 형성되는 것을 확인하기 위하여 530nm과 550nm을 Excitation 파장으로 ns-TA를 측정하였다 (Figure 7). PT의 경우, 550nm에서 Negative signals 인 Ground-state bleaching (GSB) band가 나타났고, 420-560nm에서 Positive signal인 Excited state absorption (ESA) band가 나타났

다. Perylene 유도체를 이용한 선행연구들에서 [7, 8, 9], ns-TA에서 430-500nm 사이 ESA band는 Triplet state가 형성되어 T_1에서 흡수가 발생한 것으로 해석한 것을 통해, PT의 420-560nm 영역에서 Triplet state가 형성된 것으로 볼 수 있다. 또한 580nm 부근에서의 ESA band는 $T_1 \rightarrow T_n$으로의 전이를 나타낸다 [7, 8, 38]. TPT의 경우도, 400-530nm 영역과 540-630nm 에서의 ESA band를 같은 방식으로 해석하여 PT, TPT에서 모두 Triplt state가 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한 550nm과 440nm의 단파장에서 PT, TPT의 Triplet state lifetime인 1.8μs와 2.7us가 각각 구해졌는데, 이는 Radical이 도입되지 않은 일반적인 Perylene 유도체에서의 100μs의 Triplet state lifetime보다 매우 짧다 [22, 38]. 따라서 Radical이 포함된 PT, TPT의 짧은 lifetime은 ^{1*}PBI 와 TEMPO 사이 Spin interaction 이 발생했기 때문인 것으로 생각할 수 있다 [3, 4, 5, 6].

3.6 Femtosecond transient absorption spectroscopy (fs-TA): vibrational relaxation and singlet excited state lifetime for PBr, PC, PT and TPT

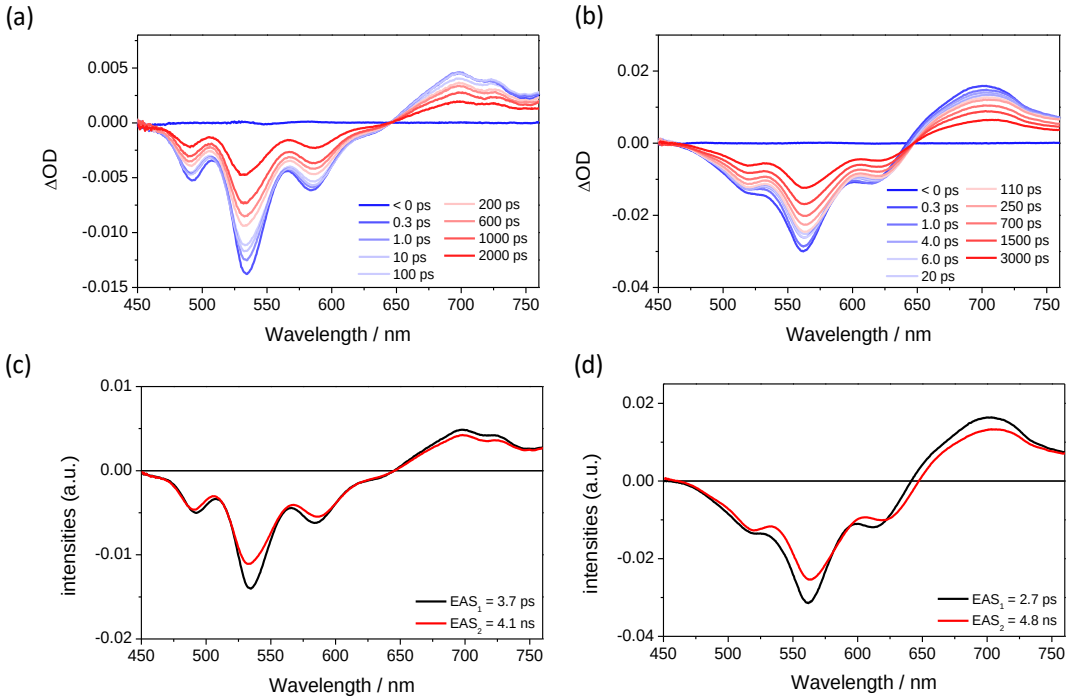


Figure 8 fs-transient absorption spectra in (a) **PBr** and (b) **PC** in toluene. Excitation pump pulse is at 530 nm. (c) and (d) evolution-associated spectra of **PBr** and **PC**, respectively.

분자내 Radical 을 포함하지 않는 PBr, PC 의 Photophysical process 를 확인하기 위해 Ultrafast excited-state dynamics 를 측정하였다. Figure 8a, 8b 에서 각각 450-650nm 사이에서 Negative signal 인 GSB 와 Stimulated emission (SE)에 해당하는 그래프가 각각 나타났다. 또한 둘다 650nm 이상에서 ESA 가 관측되었는데, 이는 선행연구들을 참고였을 때 ^{1*}PBI 의 흡수를

의미하며 [7, 8, 39] 시간에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있다. 즉, S_1 Population 이 점점 감소하지만 Triplet state 의 형성을 의미하는 430−500nm 에서 ESA band 가 나타나지 않는 것으로 보아 ISC 가 효율적으로 발생하지 않은 것으로 해석할 수 있다. 이는 PBr (ϕ_Δ = 0.05) 과 PC 의 낮은 SOQY (ϕ_Δ = 0.07) 로 뒷받침 할 수 있다.

Excited state에서 각각의 시간 상수는 Species−associated model을 사용하여 Excited state를 ground state까지 과정을 순차적인 전이 과정으로 가정하여 수학적으로 얻어내는 Global anaylsis 통해 얻어졌다. Figure 8c, 8d에서, 수 ps 시간단위에서 나타나는 EAS_1는 Vibrational relaxation으로 할당되며, 수 ns 에서의 EAS_2는 Singlet state lifetime에 해당하는데 이 결과는 TCSPC (Time−Correlated Single Photon Counting)로부터 얻어진 Fluorescence lifetime scale인 수 ns (Table 1c)에 대응한다. PBr 과 PC의 Singlet state lifetime은 각각 4.1ns와 4.8ns로 관측이 되었고 이는 전형적인 Perylene 유도체의 Singlet lifetime scale과 일치한다 [22, 23, 39].

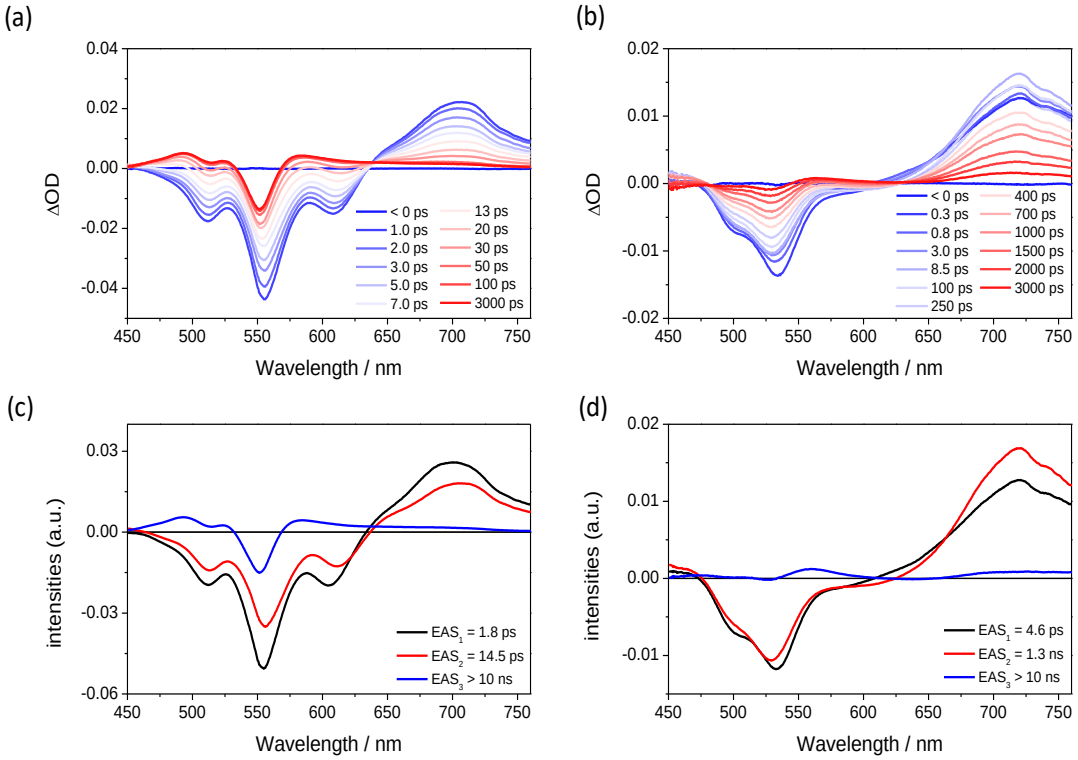


Figure 9. fs-transient absorption spectra in (a) PT and (b) TPT in toluene. Excitation pump pulse is at 530 nm. (c) and (d) species-associated spectra of PT and TPT, respectively**.**

Figure 9 은 TEMPO 를 포함한 PT, TPT 의 fs-TA 를 나타내며 Figure 8 에서 나타난 전형적인 Perylene 유도체의 스펙트럼과는 조금 다른 전개를 보인다. Figure 9a 에서 720nm 주위 영역에서 3000ps 까지 ^{1*}PBI decay 가 관측된다 [7, 8, 9, 39]. 그리고 같은 시간대에서, ^{3*}PBI formation 에 해당하는 450-500nm 영역에서 ESA band 가 점점 상승하는 것을 통해 ^{3*}PBI 형성 과정인 ISC process 가 진행되고 있는 것을 확인할 수 있다 [7, 8, 39]. 또한 이 결과는 Triplet state 에서 Energy transfer 로

생성되는 높은 SOQY 와 대응하여 설명될 수 있다 (ϕ_{Δ} = 0.89). Figure 9c 는 Global analysis 를 통해 얻어진 PT 의 Photophysical process 에 해당하는 시간상수이다. 수 ps 영역에서 관측된 EAS_1 는 Vibrational relaxation 과정을 나타내며 10ns 이상에서도 존재하는 EAS_3 은 Triplet state 로 할당할 수 있다. 또한 EAS_3 spectra 는 ns-TA 에서 관측된 스펙트럼과 비슷한 것으로 보아 이는 Triplet state 에 대한 Residual spectra 에 해당하는 것으로 알 수 있다. 이 결과에 의해 EAS_2 는 ^{1*}PBI→^{3*}PBI ISC 로 할당할 수 있다. 또한 30ps 의 Time resolution 으로 측정된 TCSPC 에서 얻어진 <30ps (94%)와 4.5ns (6%)의 두가지 Fluorescene lifetime 성분을 통해 Singlet state quenching 은 14.5ps 의 ISC 과정에서 비롯된 것임을 알 수 있다. 이 결과를 통해, 빠른 ISC 과정과 현저하게 높은 SOQY (89.5%)는, Perylene 에 Stable radical 을 도입함으로써 Singlet excited state 가 빠르게 Quenching 되고 Triplet state 가 효율적으로 형성된 것, 즉 PT 에서 Radical-enhanced ISC (EISC)가 잘 발생한 것을 설명할 수 있다. Figure 9b, 9d 는 TPT 의 fs-TA 와 Global analysis 를 통해 얻어진 결과이며, TPT 의 Excited state 에서 두가지 Photophysical process 를 나타낸다. 먼저 720nm 영역에서 ESA

band 의 변형을 보았을 때 CT state 가 형성된 것으로 볼 수 있다 [1, 24, 25]. SE band 가 Quenching 되었고, 650nm 이상의 영역에서 관측되는 ESA band 는 수 Picosecond time scale (<10ps) 내에 날카롭게 솟아오르다가 다시 감소하였다. 이는 700nm 이상에서 그래프 상에 나타날 수 있는 SE band 가 빠르게 Quenching 되면서 Optical density (ΔOD)에 대한 기여도가 감소했기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 또한 SE 은 형광 거동과 비슷하게 나타나기 때문에 낮은 형광양자수율로 (ϕ_F =0.01) SE band 가 빠르게 Quenching 된 것을 설명할 수 있다. 이전에 보고된 fs-TA reference 에서도 700-750nm 사이 <2ps 에서 날카롭고 급격하게 솟는 그래프 개형은 PBI anion ($PBI^{\bullet-}$)의 발생으로 잘 알려져 있다 [7, 8, 38, 39]. 따라서, EAS_1 은 TPT 의 형광 파장 영역 (Figure 3), DFT calulation, 전기화학적 측정값 등을 종합하여 판단한 결과 Charge trasfer 해당하는 성분으로 제안한다. 또한 Wasielewski at al. 의 연구에서 [40], Donor-Acceptor-Radical(D-A-R) 분자구조에서 Acceptor 의 Excitation 에 의해 $D-^{1*}A-R^{\bullet} \rightarrow D^{\bullet+}-A^{\bullet-}-R^{\bullet} \rightarrow D^{\bullet+}-A-R^{-}$의 순차적인 과정을 겪으며 Spin localization 이 발생한다는 보고를 통해 일반적인 D-A 분자구조에서뿐만 아니라 Radical 이 도입된 D-A-R 구조에서도

Donor 효과에 의해 Charge transfer 가 발생할 수 있음을 알 수 있다. EAS_3 은 10ns 이상에서도 550nm 근처에 ESA band 가 나타난 것과 ns-TA (Figure 7) 에서 얻어진 스펙트럼과 개형이 비슷한 것을 통해 Triplet state 로 할당할 수 있다. EAS_2 는 1.3ns 시간 동안의 과정이며 이는 TCSPC 에서 구해진 1.3ns 의 Fluorescence lifetime 과 대응하기 때문에 CT state ($D^{\bullet+}-A^{\bullet-}$) 에서 $^1CT \rightarrow {}^3CT$ 또는 $^1CT \rightarrow {}^{3*}PBI$ 의 ISC 과정인 것으로 해석할 수 있다. 결과적으로, PT 와 TPT 의 EAS_2 로부터 ISC 속도 상수가 각각 $K_{EISC}=6.7\times10^{10}$, $K_{EISC}=7.7\times10^{8}$ 로 얻어졌으며 이를 통해 PT 에서 TPT 보다 더 빠른 ISC 가 발생한 것을 확인할 수 있다.

3.7 Jablonski Energy Diagram

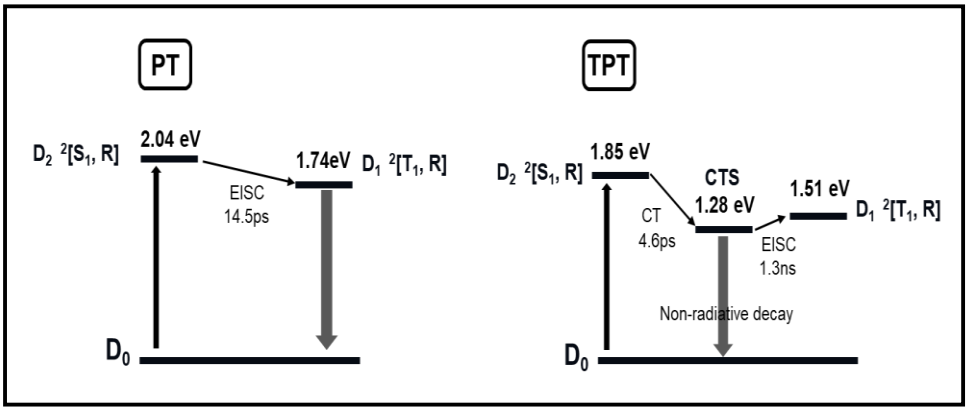


Figure 10. Jablonski Diagram Illustrating the Photophysical Processes in PT and TPT

Figure 10 은 Transient absorption (Figure 8), DFT calculation, 전기화학적 측정과 식 (2), (3)을 이용하여 얻어진 PT, TPT 의 Photophysical process 를 나타낸다. Chromophore-radical 시스템은 Chromophore 의 Spin state (Singlet 혹은 Triplet)에 따라서 [S, R] 또는 [T, R]로 표기한다. PT 에서, Ground doublet state (D_0)에 놓인 전체 분자가 가시광영역의 빛을 흡수하면 Excited doublet state (D_2) 로 여기 된다. 이후, D_2 와 Charge trasnfer state (CTS) 보다 더 낮은 에너지 레벨에 위치하면서 Chromophore 의 Spin state 가 Triplet state 인 D_1 으로 Internal conversion 이 발생하게 되는데, 이때 D_2 와 D_1 의 에너지 갭은 <0.3ev 로 매우 작아 이러한 의 Electronic relaxation 이 더욱 빠르게 발생하여 전체 분자의 $D_2 \rightarrow D_1$ IC 을 통해 Chomophore 의

$S_1 \rightarrow T_1$ ISC 가 강화 될 수 있다. TPT 의 경우, D-A-R 분자구조 특성상 Charge transfer 가 발생하여 PT 에 비해 CTS 의 에너지 레벨 (1.28eV)이 더욱 낮게 나타났고 D_2 와의 에너지 갭 (0.57eV) 역시 증가하였다. 이를 통해 TPA 의 Donating 효과를 확인할 수 있다. 그리고 CTS 가 D_1 (1.51eV)보다 더 낮은 에너지에 위치하고, Ground state 와 더욱 가까워 졌기 때문에 Non-radiative decay 채널과 State mixing 이 발생할 가능성이 커져 [23, 24, 42] TPT 의 Fluorescence quenching 과 낮은 ISC 효율이 나타난 것으로 해석할 수 있다.

$$\Delta G_S = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_s\varepsilon_0 R_{CC}} - \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{R_D}+\frac{1}{R_A}\right)\left(\frac{1}{\varepsilon_{REF}}-\frac{1}{\varepsilon_s}\right) \quad (2)$$

$$E_{CTS} = e[E_{OX} - E_{RED}] + \Delta G_S \quad (3)$$

4. 결론 및 요약

Stable free radical을 포함하는 Perylene 기반 PT dyad와, PT에 Donor가 도입된 TPT triad가 합성되었다. 이 연구의 목적은 선행 연구와 비교하여 Perylene에서 Radical 도입 위치에 따라 Spin interaction의 경향과 정도가 달라져, 그 결과가 Triplet photosensitizer로서의 성능 변화로 이어질 수 있는지를 확인하는 것이다. 또한 Radical과 Chromophore 사이 Electronic orbital overlap은 EISC의 핵심과정인데, 이러한 작용을 증가시킬 수 있도록 Perylene의 전자적인 특성을 현저하게 변화시키는 Bay postion에 전자 구름을 밀어줄 수 있는 강한 Donating power를 갖는 TPA(triphenylamine)을 도입하여, 이러한 접근이 ISC 강화에 유효하게 작용할 수 있는지를 알아보고자 하였다. 결과적으로 PT의 EISC는 <30ps의 빠른 과정으로 이루어졌고, Triplet state quantum yield와 근사하는 Singlet oxygen quantum yield는 89.5%의 현저하게 높은 수치를 기록했다. Triplet state lifetime은 1.8μs를 나타냈고 이는 이전 Perylene-nitroxide radical dyad 연구에서 기록한 <1μs의 triplet lifetime보다는 약간 증가한 결과를 나타냈다. 이는 PBI와 Radical 사이에 Spacer (ether linkage, -O-)을 도입하여 두 Moiety 사이 다소 증가한 거리와 배향 변화에 의해서 이전 연구

보다는 상대적으로 적절한 Spin interaction이 유도되었기 때문으로 보인다. 한편 TPT의 경우, D-A-R 구조에서 Donor에 의한 분자 내 Charge trasnfer 현상이 발생하여 CT state에서 대부분의 Excited state 가 Ground state로 Non-radiative decay되어 오히려 ISC 효율이 감소하였고 (ϕ_{Δ} = 0.06) 역시 짧은 Triplet state lifetime (2.7 μs)을 나타냈다. Perylene의 EISC 이외의 메커니즘에서 유도된 Triplet state lifetime이 100 μs인 것을 감안하면, Triplet state를 더 오래 지속하기 위한 접근과 Radical과 Chromophore사이 Spin interaction에 영향을 주는 구조적, 전자적 특성 변화를 일으키는 요소들과 ISC 효율과의 상관관계를 설명하는 이론을 정립하고 규명하는 후속연구가 더욱 필요할 것으로 보인다.

본 연구는, Perylene과 Radical을 이용한 선행 연구들에서 보고된 Triplet state quantum yield (8-31%)과 비교하여, PT에서 눈에 띄게 높은 SOQY를 (ϕ_{Δ} = 0.89) 기록한 것을 보아, Radical을 이용한 Triplet photosensitizer 합성 연구에 이상적인 분자 디자인의 방향성을 제시하는 의미가 될 수 있고, TPT를 통해 아직 명확하게 규명되지 않은 EISC 효율을 증가시키기 위한 전략에 대해서 구조적, 전기적 특성의 변화에 따른 이론을 확장하고 정립하는 연구의 기반이 될 수 있다.

5. 참고 문헌

[1] Tripathi, A. K., Kundu, S., & Das, R. (2019). Distance-dependent formation of electronic charge-transfer states in the ground states of anthracene and pyrene covalently linked to a TEMPO free radical. *Physical Chemistry Chemical Physics, 21*(1), 77-88.

[2] Kawai, A., & Shibuya, K. (2006). Electron spin dynamics in a pair interaction between radical and electronically-excited molecule as studied by a time-resolved ESR method. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 7*(2-3), 89-103.

[3] Wang, Z., Zhao, J., Barbon, A., Toffoletti, A., Liu, Y., An, Y., . . . Yildiz, E. A. s. (2017). Radical-Enhanced Intersystem Crossing in New Bodipy Derivatives and Application for Efficient Triplet-Triplet Annihilation Upconversion. *Journal of the American Chemical Society, 139*(23), 7831-7842.

[4] Xu, K., Sukhanov, A. A., Zhao, Y., Zhao, J., Ji, W., Peng, X., . . . Voronkova, V. K. (2018). Unexpected Nucleophilic Substitution Reaction of BODIPY:

Preparation of the BODIPY–TEMPO Triad Showing Radical-Enhanced Intersystem Crossing. *European Journal of Organic Chemistry, 2018*(7), 885–895.

[5] Rane, V., & Das, R. (2015). Distance dependence of electron spin polarization during photophysical quenching of excited naphthalene by TEMPO radical. *The Journal of Physical Chemistry A, 119*(22), 5515–5523.

[6] Wang, Z., Gao, Y., Hussain, M., Kundu, S., Rane, V., Hayvali, M., . . . Das, R. (2018). Efficient Radical-Enhanced Intersystem Crossing in an NDI-TEMPO Dyad: Photophysics, Electron Spin Polarization, and Application in Photodynamic Therapy. *Chemistry–A European Journal, 24*(70), 18663–18675.

[7] Giacobbe, E. M., Mi, Q., Colvin, M. T., Cohen, B., Ramanan, C., Scott, A. M., . . . Wasielewski, M. R. (2009). Ultrafast intersystem crossing and spin dynamics of photoexcited perylene–3, 4: 9, 10–bis (dicarboximide) covalently linked to a nitroxide radical at fixed distances. *Journal of the American Chemical*

Society, 131(10), 3700–3712.

[8] Competitive electron transfer and enhanced intersystem crossing in photoexcited covalent TEMPO– perylene–3, 4: 9, 10–bis (dicarboximide) dyads: unusual spin polarization resulting from the radical– triplet interaction. *The Journal of Physical Chemistry A, 114*(4), 1741–1748.

[9] Dyar, S. M., Margulies, E. A., Horwitz, N. E., Brown, K. E., Krzyaniak, M. D., & Wasielewski, M. R. (2015). Photogenerated quartet state formation in a compact ring–fused perylene–nitroxide. *The Journal of Physical Chemistry B, 119*(43), 13560–13569.

[10] Turro, N. J., Ramamurthy, V., Ramamurthy, V., & Scaiano, J. C. (2009). *Principles of molecular photochemistry: an introduction*: University science books.

[11] Li, X., Kolemen, S., Yoon, J., & Akkaya, E. U. (2017). Activatable photosensitizers: agents for selective photodynamic therapy. *Advanced Functional Materials,*

27(5), 1604053.

[12] Kamkaew, A., Lim, S. H., Lee, H. B., Kiew, L. V., Chung, L. Y., & Burgess, K. (2013). BODIPY dyes in photodynamic therapy. *Chemical Society Reviews, 42*(1), 77–88.

[13] Awuah, S. G., & You, Y. (2012). Boron dipyrromethene (BODIPY)–based photosensitizers for photodynamic therapy. *Rsc Advances, 2*(30), 11169–11183.

[14] Ravelli, D., Fagnoni, M., & Albini, A. (2013). Photoorganocatalysis. What for? *Chemical Society Reviews, 42*(1), 97–113.

[15] Prier, C. K., Rankic, D. A., & MacMillan, D. W. (2013). Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis. *Chemical reviews, 113*(7), 5322–5363.

[16] Hari, D. P., & König, B. (2014). Synthetic applications of eosin Y in photoredox catalysis. *Chemical Communications, 50*(51), 6688–6699.

[17] Simon, Y. C., & Weder, C. (2012). Low–power photon

upconversion through triplet–triplet annihilation in polymers. *Journal of Materials Chemistry, 22*(39), 20817–20830.

[18] Zhou, Y., Zhang, J. F., & Yoon, J. (2014). Fluorescence and colorimetric chemosensors for fluoride–ion detection. *Chemical reviews, 114*(10), 5511–5571.

[19] Ceroni, P. (2011). Energy Up-Conversion by Low-Power Excitation: New Applications of an Old Concept. *Chemistry–A European Journal, 17*(35), 9560–9564.

[20] Rane, V., & Das, R. (2015). Distance dependence of electron spin polarization during photophysical quenching of excited naphthalene by TEMPO radical. *The Journal of Physical Chemistry A, 119*(22), 5515–5523.

[21] Chernick, E. T., Casillas, R., Zirzlmeier, J., Gardner, D. M., Gruber, M., Kropp, H., . . . Tykwinski, R. R. (2015). Pentacene appended to a TEMPO stable free radical: the effect of magnetic exchange coupling on photoexcited pentacene. *Journal of the American Chemical Society, 137*(2), 857–863.

[22] Zhao, J., Wu, W., Sun, J., & Guo, S. (2013). Triplet photosensitizers: from molecular design to applications. *Chemical Society Reviews, 42*(12), 5323–5351.

[23] Filatov, M. A., Karuthedath, S., Polestshuk, P. M., Callaghan, S., Flanagan, K. J., Wiesner, T., . . . Senge, M. O. (2018). BODIPY-pyrene and perylene dyads as heavy-atom-free singlet oxygen sensitizers. *ChemPhotoChem, 2*(7), 606–615.

[24] uang, C., Sartin, M. M., Siegel, N., Cozzuol, M., Zhang, Y., Hales, J. M., . . . Marder, S. R. (2011). Photo–induced charge transfer and nonlinear absorption in dyads composed of a two–photon–absorbing donor and a perylene diimide acceptor. *Journal of Materials Chemistry, 21*(40), 16119–16128.

[25] Veldman, D., Chopin, S. M., Meskers, S. C., & Janssen, R. A. (2008). Enhanced Intersystem Crossing via a High Energy Charge Transfer State in a Perylenediimide–Perylenemonoimide Dyad. *The Journal of Physical Chemistry A, 112*(37), 8617–8632.

[26] Zhao, J., Chen, K., Hou, Y., Che, Y., Liu, L., & Jia, D. (2018). Recent progress in heavy atom-free organic compounds showing unexpected intersystem crossing (ISC) ability. *Organic & biomolecular chemistry, 16*(20), 3692-3701.

[27] He, L., Dong, B., Liu, Y., & Lin, W. (2016). Fluorescent chemosensors manipulated by dual/triple interplaying sensing mechanisms. *Chemical Society Reviews, 45*(23), 6449-6461.

[28] Huang, L., Cui, X., Therrien, B., & Zhao, J. (2013). Energy-funneling-based broadband visible-light-absorbing bodipy–C60 triads and tetrads as dual functional heavy-atom-free organic triplet photosensitizers for photocatalytic organic reactions. *Chemistry–A European Journal, 19*(51), 17472-17482.

[29] Wu, W., Zhao, J., Sun, J., & Guo, S. (2012). Light-harvesting fullerene dyads as organic triplet photosensitizers for triplet–triplet annihilation upconversions. *The Journal of organic chemistry,*

77(12), 5305−5312.

[30] Huang, L., Yu, X., Wu, W., & Zhao, J. (2012). Styryl bodipy−C60 dyads as efficient heavy−atom−free organic triplet photosensitizers. *Organic letters, 14*(10), 2594−2597.

[31] Pang, W., Zhang, X.−F., Zhou, J., Yu, C., Hao, E., & Jiao, L. (2012). Modulating the singlet oxygen generation property of meso−β directly linked BODIPY dimers. *Chemical Communications, 48*(44), 5437−5439.

[32] Ventura, B., Marconi, G., Bröring, M., Krüger, R., & Flamigni, L. (2009). Bis (BF 2)−2, 2′ −bidipyrrins, a class of BODIPY dyes with new spectroscopic and photophysical properties. *New journal of chemistry, 33*(2), 428−438.

[33] Bröring, M., Krüger, R., Link, S., Kleeberg, C., Köhler, S., Xie, X., . . . Flamigni, L. (2008). Bis (BF2)-2, 2′ -Bidipyrrins (BisBODIPYs): Highly Fluorescent BODIPY Dimers with Large Stokes Shifts. *Chemistry−A European Journal, 14*(10), 2976−2983.

[34] Wu, W., Guo, H., Wu, W., Ji, S., & Zhao, J. (2011). Organic triplet sensitizer library derived from a single chromophore (BODIPY) with long-lived triplet excited state for triplet-triplet annihilation based upconversion.

[35] Sabatini, R. P., McCormick, T. M., Lazarides, T., Wilson, K. C., Eisenberg, R., & McCamant, D. W. (2011). Intersystem crossing in halogenated Bodipy chromophores used for solar hydrogen production. *The Journal of Physical Chemistry Letters, 2*(3), 223-227.

[36] Cui, X., Charaf-Eddin, A., Wang, J., Le Guennic, B., Zhao, J., & Jacquemin, D. (2014). Perylene-derived triplet acceptors with optimized excited state energy levels for triplet-triplet annihilation assisted upconversion. *The Journal of organic chemistry, 79*(5), 2038-2048.

[37] Huang, C., Barlow, S., & Marder, S. R. (2011). Perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic acid diimides: synthesis, physical properties, and use in organic electronics. *The Journal of organic chemistry, 76*(8), 2386-2407.

[38] Yu, Z., Wu, Y., Peng, Q., Sun, C., Chen, J., Yao, J., & Fu, H. (2016). Accessing the Triplet State in Heavy-Atom-Free Perylene Diimides. *Chemistry–A European Journal, 22*(14), 4717–4722.

[39] Hong, Y., Kim, J., Kim, W., Kaufmann, C., Kim, H., Wu¨rthner, F., & Kim, D. (2020). Efficient Multiexciton State Generation in Charge–Transfer–Coupled Perylene Bisimide Dimers via Structural Control. *Journal of the American Chemical Society, 142*(17), 7845–7857.

[40] Rugg, B. K., Krzyaniak, M. D., Phelan, B. T., Ratner, M. A., Young, R. M., & Wasielewski, M. R. (2019). Photodriven quantum teleportation of an electron spin state in a covalent donor–acceptor–radical system. *Nature chemistry, 11*(11), 981–986.

[41] Turro, N. J., Ramamurthy, V., Ramamurthy, V., & Scaiano, J. C. (2009). *Principles of molecular photochemistry: an introduction*: University science books.

[42] Rehmat, N., Toffoletti, A., Mahmood, Z., Zhang, X., Zhao,

J., & Barbon, A. (2020). Carbazole-perylenebisimide electron donor/acceptor dyads showing efficient spin orbit charge transfer intersystem crossing (SOCT-ISC) and photo-driven intermolecular electron transfer. *Journal of Materials Chemistry C, 8*(14), 4701-4712.

Abstract

Theoretical and experimental studies on Triplet photosensitizers(TPs) have been carried out consistently so that TPs with versatility can be widely used in various ways. In this study, Perylene-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxyl free radical(TEMPO) dyad, PT, and Donor moiety(triphenylamine)-PT triad, TPT, have been prepared to figure out the potential of Perylene-radical system as a reagent for photodynamic therapy. Compared with the previously reported studies, PT showed a significantly high singlet oxygen quantum yield(ϕ_{Δ} = 0.89), <30ps fast singlet excited state quenching and 1.8μs triplet lifetime. TPT with the introduction of the Donor moiety (TPA), which can affect the spin interaction by increasing the electronic orbital overlap between Perylene and Radical, indicated a very low singlet oxygen quantum yield(ϕ_{Δ} = 0.05) with significant quenching of fluorescence (ϕ_F < 0.01).

As a result, in comparison with previous studies using Perylene and radical that showed insufficient triplet state efficiency(8-31%) to be applied as a triplet photosensitizer, this

study found that ISC efficiency can increase notably when the stable radical was introduced to the position that can significantly modify the electronic property of Perlyene. It was also confirmed that the non-radiative decay path from CT state may act more dominant than the ISC path in Donor-Acceptor-Radical system.

Keywords: Triplet Photosensitizer, Intersystem Crossing, Stable Free Radical, Electron Spin Polarization. Singlet Oxygen Quantum Yield. Spin Multiplicity

Student Number: 2018-20613