



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](#)

공학석사 학위논문

농업용 광전환 필름에 사용되는
Perylene 염료의 특성에 치환체들이
미치는 영향

Substituents Effects on Properties of Perylene Dyes
for Spectrum Conversion Film.

2022 년 2 월

서울대학교 대학원

재료공학부

김 완 수

김완수의 석사학위논문을 인준함

위 원 장 박수영 (인)

부 위 원 장 김재필 (인)

위 원 안철희 (인)

초록

필름 상태에서 형광 퀀칭이 적게 일어나고, 적색 형광 광전환 필름에 사용하기에 적합한 염료를 개발하기 위해 부피가 다른 세 종의 치환체를 퍼틸렌 염료의 bay 위치에 도입하여 세 종의 염료를 합성했다. 합성된 세 염료의 광학적 특성과 형광 특성을 측정했고, 염료의 최적화된 구조, 분자의 오비탈 등을 Gaussian 16 프로그램의 DFT, TD-DFT 를 통해 계산했으며, 공정 과정에서의 열 안정성을 알아보기 위하여 TGA 를 통해 내열성을 측정했다. 도입한 치환체들의 부피가 커질수록 용액 상태에서 염료의 Stokes shift 와 형광 양자 효율이 증가했고 이 원인에 대한 분석을 진행했다. Stokes shift 의 증가는 각 염료의 S_0 state 일 때와 S_1 state 일 때의 구조의 차이를 계산함으로써 분석했다. 염료의 부피가 커질수록 분자간 입체 장애가 증가하여 응집이 억제되었고, 응집에 의한 형광 퀀칭 (ACQ)이 억제되어 용액 상태에서 염료의 형광 양자 효율이 높아지는 경향을 보였으며, 이를 분자의 부피와 퀀칭상수 (k_q) 계산을 통해 수치적으로 분석했다. 합성된 염료들의 용액 상태에서의 특성이 필름 상태에서도 유지되는지 알아보고, 필름 상태에서 염료들의 적색 투과 광전환 필름의 적합성을 알아보기 위하여 PMMA 를 바인더로 이용하여 필름으로 제작했다. 필름 상태에서 합성된 세 염료의 광학적 특성과 형광

특성을 측정했고, 가장 좋은 특성을 보인 한 종의 염료 (PI-TBPO)를 적색 형광 광전환 필름으로 제작하여, 상추의 광합성 속도와 수확량을 측정했다. 이번 연구를 통하여 적색 형광 광전환 필름에 사용하기에 적합한 염료를 개발하였으며, 염료들의 광학적 특성과 형광 특성을 수치적으로 분석했다.

주요어: Spectrum Conversion Film, Green region absorbing dye, Red region emitting dye, Steric hindrance, Stokes Shift, Fluorescence quantum yield

학번: 2019-25776

목차

초록.....	i
목차.....	iv
[Figure List]	vii
[Table List]	viii
[Scheme List]	ix
1. 서론	1
1.1 농업 생산량 증가를 위한 광전환 필름	1
1.2 광전환 필름용 염료	2
1.3 Perylene 계 염료	3
2. 실험방법	6
2.1 시약 및 장비.....	6
2.1.1 시약.....	6
2.1.2 장비.....	6

2.2 물질의 합성 및 구조 분석.....	8
2.2.1 PDA-Cl ₄ 의 합성	8
2.2.2 PI-Phenoxy의 합성	9
2.2.3 PI-Cresol의 합성	11
2.2.4 PI-TBPO의 합성	13
2.3 필름 제작.....	14
2.4 염료 구조의 최적화	15
3. 실험결과 및 논의.....	15
3.1 분자 구조 디자인 및 구조 분석.....	15
3.1.1 분자 구조의 디자인	15
3.1.2 분자 구조의 분석.....	17
3.2 광학적 특성 분석.....	20
3.2.1 용액에서의 흡수, 발광 분석	20
3.2.1.1 Stokes Shift 분석.....	21

3.3 형광 특성 분석	2 5
3.3.1 Stern–Volmer 방정식을 통한 퀘칭상수 계산	2 6
3.4 필름 분석	2 9
3.4.1 필름 상태의 광학적 특성 분석	3 0
3.4.2 필름 상태의 형광 특성 분석	3 4
3.5 내열성 분석	3 5
3.6 식물 성장	3 7
4. 결론 및 요약	4 0
5. 참고 문헌	4 3
Abstract	4 8

[Figure List]

Fig. 1. (a) General structure of perylene dye, (b) Substituents introduced to imide (R_1) and bay (R_2) positions.

Fig. 2. Geometry-optimized structure of the synthesized dyes.

Fig. 3. 4-point dihedral angles of terminal-substituent (*left, blue*) and perylene main body (*right, orange*).

Fig. 4. Normalized absorption and fluorescence spectra of the synthesized dyes in CF solution (10^{-5} M).

Fig. 5. Plane A and B to calculate the structural difference between S_0 state and S_1 state of the compounds.

Fig. 6. Linear fitting graph of Stern-Volmer equation.

Fig. 7. Normalized absorption and fluorescence spectra of the synthesized dyes in PMMA film.

Fig. 8. Transmittance of PMMA films with the synthesized dyes compared to transparent PMMA film.

Fig. 9. Thermogravimetric analysis of the synthesized dyes.

Fig. 10. Net photosynthetic rate (P_n), intercellular CO_2 concentration (C_i), transpiration rate (E), and stomatal conductance (g_s) of lettuce grown under transparent PE film and SCF at 35 days after covering.

[Table List]

Table 1. Dihedral angles of terminal–substituent and perylene main body.

Table 2. Molar volumes of bay position substituents and the synthesized dyes.

Table 3. Photophysical properties of the synthesized dyes in CF.

Table 4. Twisted angle difference of perylene main body between S_0 and S_1 state.

Table 5. HOMOs of the bay position substituents.

Table 6. Fluorescence quantum yield of the synthesized dyes at each concentration.

Table 7. Slope of linear fitting graph of Stern–Volmer equation, lifetime, and quenching constant of the synthesized dyes.

Table 8. Photophysical properties of the synthesized dyes in PMMA film.

Table 9. Changes in spectral transmittance of PMMA films with the synthesized dyes compared to transparent PMMA film without dye.

Table 10. Weight percent of the synthesized dyes at 200°C.

Table 11. Growth characteristics and cumulative yield of lettuce grown under transparent PE film and SCF.

[Scheme List]

Scheme 1. Synthesis of PDA-Cl₄.

Scheme 2. Synthesis of PI-Phenoxy.

Scheme 3. Synthesis of PI-Cresol.

Scheme 4. Synthesis of PI-TBPO.

1. 서론

1.1 농업 생산량 증가를 위한 광전환 필름

태양광은 자외선, 가시광선, 적외선 영역을 포함하고 있다. 세 영역 중 식물의 광합성과 성장에 관여하는 영역은 photosynthetically active radiation (PAR)영역으로 가시광선 영역 (400-700 nm)으로 알려져 있다. 하지만 전체 태양광 내에서 PAR 영역이 차지하는 부분은 48.7%로 태양광의 절반 정도만이 식물의 광합성에 영향을 주며, PAR 영역과 식물의 광합성 엽록소인 클로로필 a, b 의 흡수 스펙트럼이 완벽하게 일치하지 않아 광합성 효율의 손실을 초래한다는 문제가 있다. ^{1, 2} 또한, 녹색 영역 (500-600 nm)은 식물의 광합성에 영향을 적게 미치지만, 청색 (400-500 nm)과 적색 영역 (600-700 nm)은 광합성 엽록소에 의한 빛의 흡수가 많은 영역이기 때문에 식물의 광합성과 성장을 향상시킨다. ³ 따라서, 농작물의 광합성 효율을 높이기 위해 자외선이나 녹색 영역의 빛을 청색이나 적색 영역의 빛으로 전환하는 광전환 필름 (Spectrum Conversion Film - SCF)을 개발한다면 농업 생산성을 향상시킬 수 있다.

1.2 광전환 필름용 염료

SCF에는 무기물을 이용한 SCF와 유기물을 이용한 SCF가 연구되었다.

무기물을 이용한 SCF는 유기물 염료에 비해 대체로 경제적이고 UV에 안정적이라는 장점이 있지만 필름으로 제작하였을 때 안정성이 낮기 때문에 현재는 유기물을 이용한 SCF가 주로 연구되고 있다.^{4, 5}

유기 염료를 이용한 SCF에는 청색 형광 필름, 적색 형광 필름, 근적외선 차단 필름의 세 종류가 있다.⁶ 청색 형광 SCF에는 naphthalamide계 염료가 대표적으로 연구되며, 식물 성장을 방해하는 UV 영역 (280–430 nm)을 흡수하고 식물 성장을 돕는 청색 영역 빛 (400–500 nm)을 방출한다. 또한, 이들 염료들은 100 nm에 가까운 Stokes shift를 보이며 0.8 정도의 높은 양자 효율을 가진다.⁷ 근적외선 영역은 식물의 성장을 방해하는 영역으로 알려져 있다.⁸ 근적외선 차단 필름에 연구되는 대표적인 염료는 dithiolene계 염료로 가시광선 영역은 투과하고, 근적외선 영역은 흡수하며, 높은 내열성과 안정성을 보인다.⁹ 태양광의 전체 영역 중 식물의 성장을 가장 많이 촉진하는 영역은 적색 영역의 빛으로 알려져 있다.¹⁰ 적색 형광 SCF에는 bodipy계 염료와

rhodamine 계 염료가 연구되었다. 두 염료 모두 녹색 영역 (500–600 nm)을 흡수하고 적색 영역 (600–700 nm)을 방출하며, 20 nm 이상의 Stokes shift 값을 갖는다. ^{11, 12} 하지만, 적색 형광 SCF 에 연구되는 염료들은 청색 형광 SCF 와 근적외선 차단 필름에 연구되는 염료들에 비해 응집에 의한 형광 켄칭 (Aggregation Caused Quenching-ACQ)현상이 더 일어나 필름 상태에서 낮은 형광 양자 효율을 보인다. ^{11, 12} 따라서, 광전환 필름의 효율을 높이기 위해 응집을 억제하여 필름 상태에서 높은 형광 양자 효율을 가지는 적색 형광 SCF 용 염료에 대한 연구가 필요하다.

1.3 Perylene 계 염료

고효율의 적색 형광 SCF 를 위해 사용되는 염료들은 녹색 영역을 흡수하고, 적색 영역의 빛을 방출해야 하며, 높은 몰흡광계수, 큰 Stokes shift, 높은 형광 양자 효율을 가져야 한다. ^{13, 14} 또한, 필름화 공정을 견뎌야 하므로 200 °C 이상에서 질량 변화가 적어야 한다. ¹⁵ 이런 조건들을 고려하여 우리는 퍼릴렌 염료를 선정했고, 필름 상태에서 응집이

적게 일어나 높은 형광 양자 효율을 갖는 세 종의 퍼릴렌 기반 염료를 개발했다. 퍼릴렌 염료는 광 안정성과 열 안정성이 뛰어나며, imide 위치 (R_1)와 bay 위치 (R_2)에 적절한 치환체를 도입함으로써 원하는 특성을 부여할 수 있다 (Fig. 1a).¹⁶ Imide 위치 (R_1)에는 염료의 용해도를 높이기 위해 2, 6-diisopropyl 을 치환했고, bay 위치 (R_2)에는 부피가 다른 phenyl ring 들 (phenol, p-methylphenol, p-tertbutylphenol)을 각각 도입하였다 (Fig. 1b). 합성된 염료들을 각각 PI-Phenoxy, PI-Cresol, PI-TBPO 로 명명했다 (Fig. 2). 합성된 염료들을 통해 분자의 부피 증가가 분자 간 입체 장애를 증가 시키고, ACQ 현상을 억제하는 정도에 대해 수치적으로 알아보려고 하였다. 기존의 연구들에서 염료의 입체 장애를 유발하여 분자의 응집을 억제하고 필름의 형광 양자 효율을 향상시키는 연구가 진행되었다.¹⁷ 하지만 분자의 입체 장애 변화에 따른 ACQ 현상을 수치적으로 비교한 연구는 거의 없었다. 또한 농업용 광전환 필름 이외에도 응집된 상태에서 높은 형광 양자 효율을 가지는 염료에 대한 연구를 위해서는 ACQ 현상을 억제하는 방법에 대한 연구가 선행되어야 한다.

본 연구에서는 합성된 세 종의 염료의 광학적 특성, 내열성 등을 측정하였으며 부피가 다른 세 종의 치환체가 염료의 광학적 특성과 형광 특성에 어떤 영향을 미치는지 수치적으로 분석했다. 합성된 염료가 농작물의 성장에 도움이 되는지 평가하기 위하여 가장 우수한 특성을 보인 한 종의 염료 (PI-TBPO)를 SCF 로 제작하여 상추를 재배해 향상된 수치의 광합성 속도와 수확량 데이터를 얻었다.

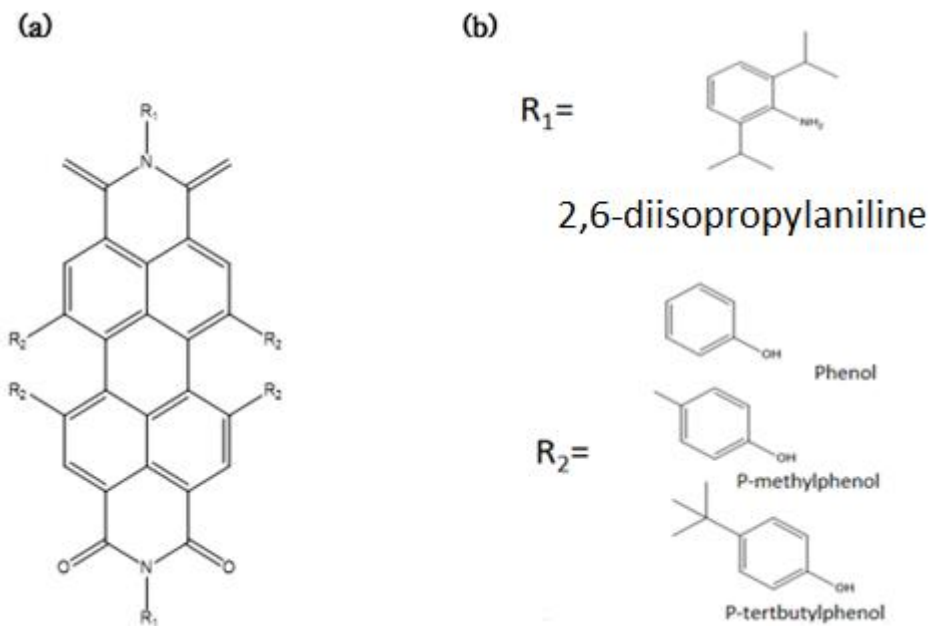


Fig. 1. (a) General structure of perylene dye, (b) Substituents introduced to imide (R₁) and bay (R₂) positions.

2. 실험방법

2.1 시약 및 장비

2.1.1 시약

합성에 이용된 시약은 Sigma-Aldrich (poly methyl methacrylate: average Mw ~15,000, Phenol: 순도> 99%, Propionic acid: 순도> 99%) TCI (p-Cresol: 순도> 99%, 2,6-Diisopropylaniline: 순도>97%, 4-tert-Butylphenol: 순도> 98%), Combi-Blocks (1,6,7,12-Tetrachloroperylene tetracarboxylicacid Dianhydride: 순도> 97%), 삼전화학 (Potassium carbonate: 순도> 99.5%) 에서 구입하였고, 별도의 정제 없이 실험에 이용하였다. 이외의 용매는 모두 삼전화학에서 구입하여 이용하였다.

2.1.2 장비

합성한 물질의 구조를 확인하기 위한 ^{13}C 과 ^1H NMR 은 Bruker 사의 Avance III 500MHz NMR 을 사용하였고, 용매는 chloroform-d 를

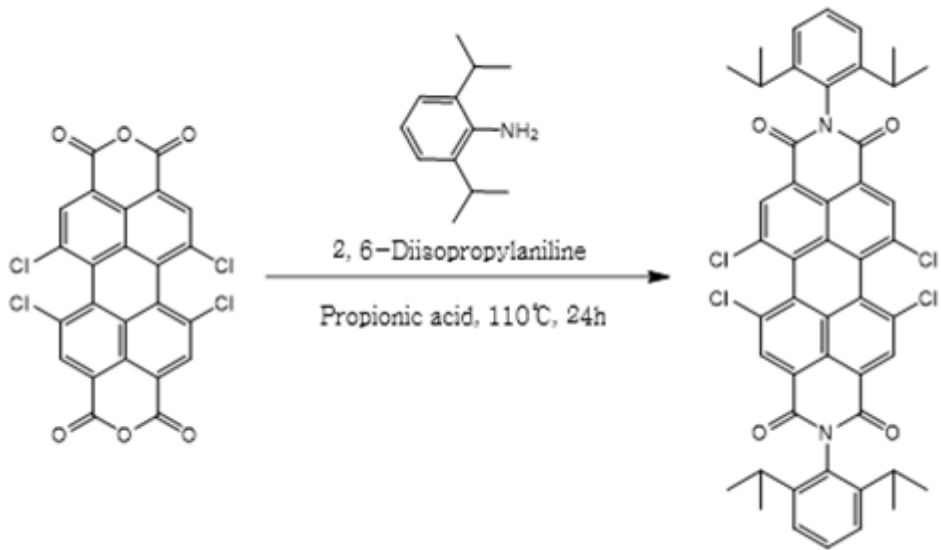
사용하였다. 합성된 물질의 분자량은 Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometer (MALD-TOF)를 통해 측정하였다.

합성된 물질의 광학적 특성을 분석하기 위해 UV/PL/Quantum Yield 를 측정하였고, 각각 Shimadzu 사의 UV1900i, Perkin Elmer 의 LS55, Otsuka electronics 사의 QE1100 을 이용하였다.

TA instrument 의 SDT Q600 를 이용하여 합성된 물질의 열 중량 분석 (Thermogravimetric analysis - TGA)을 실행하였다.

2.2 물질의 합성 및 구조 분석

2.2.1 PDA-Cl₄의 합성



Scheme 1. Synthesis of PDA-Cl₄

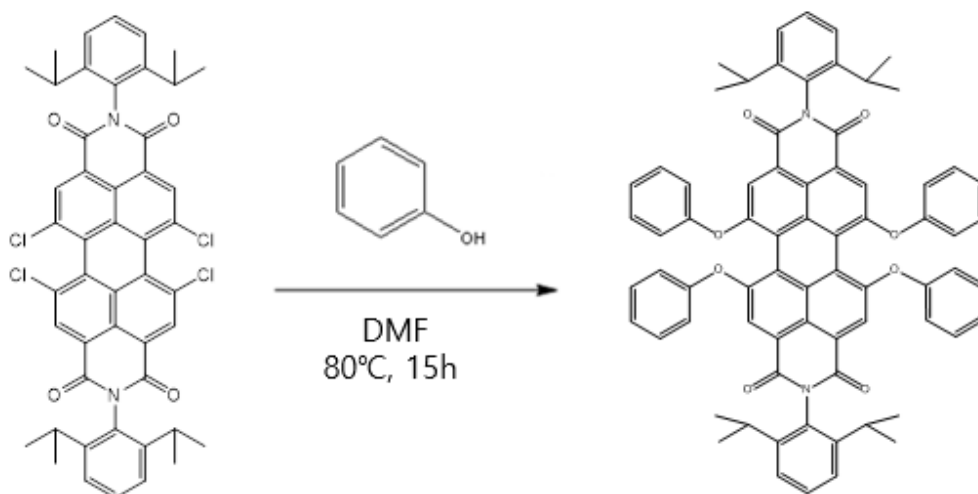
후드에서 1L 3 neck 플라스크에 1,6,7,12-tetrachloroperylene tetracarboxylicacid dianhydride (Combi-Blocks 제품, 제품번호: QA-7294) 40 g (75.2 mmol)을 넣고 propionic acid 500 mL 를 채운다. 60 °C로 승온해 질소 환경에서 30 분에서 1 시간 교반한 뒤, 2, 6-diisopropylaniline 66.66 g (376 mmol, 71 mL)을 투입하고, 110 °C에서

reflux 해준 뒤, 24 시간동안 교반한다. 반응 종료 후 식히고 나서 2 L 삼각플라스크에 물과 염산으로 침전 시킨 후 glass filter 에서 거른다.

컬럼 크로마토그래피 방법으로 (CF:Tol=4:1) 정제한다. (Yield: 91%)

^1H NMR (500MHz, CDCl_3), δ : 8.78(s, 4H). 7.53(t, J=8.0 Hz, 2H), 7.37(d, J=8.0 Hz, 4H), 1.27–1.15ppm (m, 24H). MALDI-TOF MS: m/z 848.15659 (100%, [M + H]).

2.2.2 PI-Phenoxy 의 합성



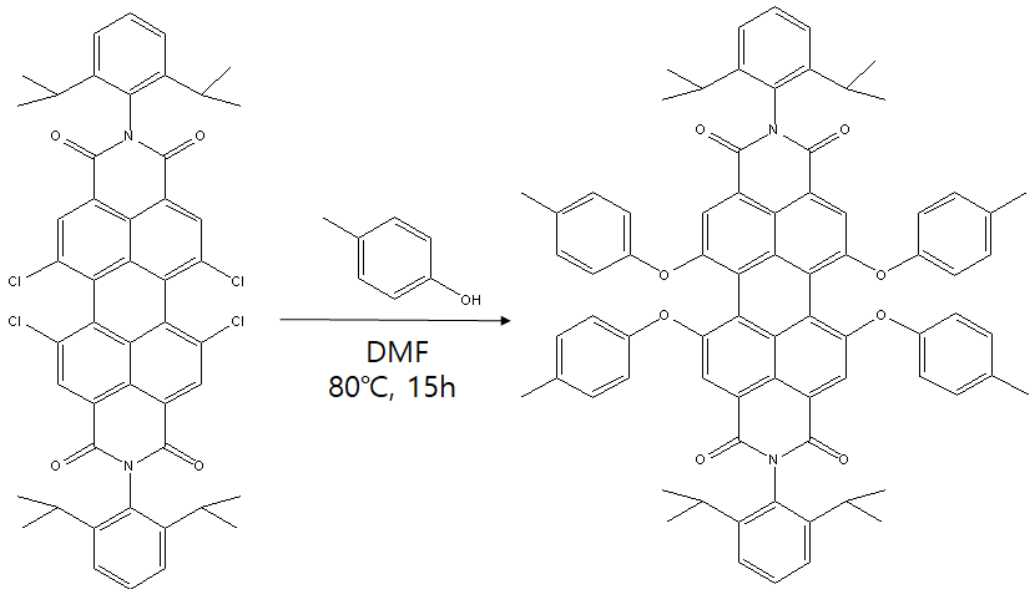
Scheme 2. Synthesis of PI-Phenoxy

500 mL 3 구 플라스크에 PDA-Cl₄ 0.932 g (1.1 mmol)과 potassium carbonate 0.768 g (5.56 mmol)을 넣고 40 mL dimethylformamide (DMF)를 투입하여 교반한다. 30 분 뒤 phenol 0.62 g (6.6 mmol)을 첨가하고 반응 용기 내부를 질소 환경으로 만들어주고 130 °C에서 7 시간 교반한다. 반응이 완료되면 반응물을 냉각시킨다. 냉각된 반응물에 존재하는 potassium carbonate 을 제거하기 위하여 ethanol 로 세척하며 여과한다. 얻어진 여과액의 용매를 evaporator 로 증발시킨다. 건조시킨 물질을 컬럼 크로마토그래피 방법 (MC:Hexane=5:1)으로 정제한다. 용매를 증발시킨 후 건조하여 붉은색의 고체를 수득한다 (Yield: 60%).

¹³H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.43(t, 2H), 7.27(septet, 16H), 7.11(t, 4H), 6.97(d, 8H), 2.70(septet, 4H), 1.12(d, 24H).

MALDI-TOF MS: m/z 1079.6 (100%, [M + H]).

2.2.3 PI-Cresol 의 합성



Scheme 3. Synthesis of PI-Cresol

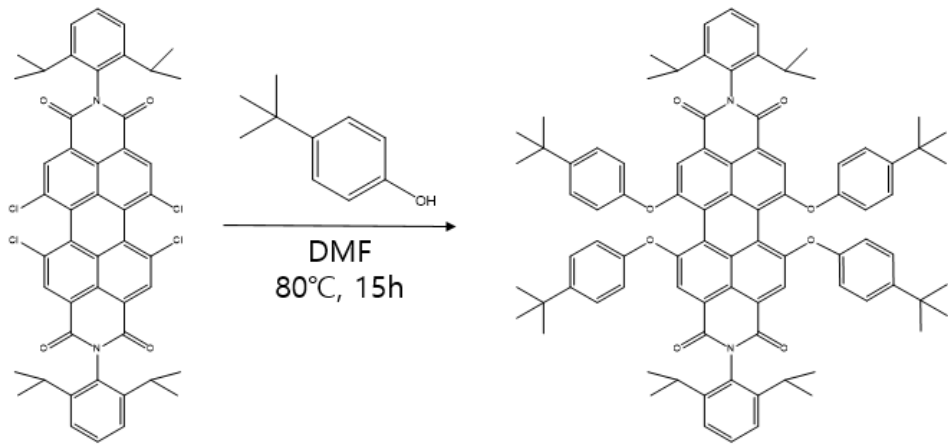
500 mL 3 구 플라스크에 PDA-Cl₄ 0.932 g (1.1 mmol)과 potassium carbonate 0.768 g (5.56 mmol)을 넣고 40 mL dimethylformamide (DMF)를 투입하여 교반한다. 30 분 뒤 4-methylphenol 0.712 g (6.6 mmol)을 첨가하고 반응 용기 내부를 질소 환경으로 만들어주고 130 °C에서 7 시간 교반한다. 반응이 완료되면 반응물을 냉각시킨다. 냉각된 반응물에 존재하는 potassium carbonate 을 제거하기 위하여

ethanol 로 세척하며 여과한다. 얻어진 여과액의 용매를 evaporator 로 증발시킨다. 건조시킨 물질을 컬럼크로마토그래피 방법 (MC:Hexane=5:1)으로 정제한다. 용매를 증발시킨 후 건조하여 붉은색의 고체를 수득한다 (Yield: 62%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.20(s, 2H), 7.42(t, 4H), 7.27(d, 4H), 7.08(d, 8H), 6.87(quartet, 8H), 2.70(septet, 4H), 2.31(s, 12H) 1.11(d, 24H).

MALDI-TOF MS: m/z 1136.7 (100%, [M + H]).

2.2.4 PI-TBPO 의 합성



Scheme 4. Synthesis of PI-TBPO

500 mL 3 구 플라스크에 PDA-Cl₄ 0.932 g (1.1 mmol)과 potassium carbonate 0.768 g (5.56 mmol)을 넣고 40 mL dimethylformamide (DMF)를 투입하여 교반한다. 30 분 뒤 4-tertbutylphenol 0.991 g (6.6 mmol)을 첨가하고 반응 용기 내부를 질소 분위기로 만들어 주고 130 °C에서 7 시간 교반한다. 반응이 완료되면 반응물을 냉각시킨다. 냉각된 반응물에 존재하는 potassium carbonate 을 제거하기 위하여 ethanol 로 세척하며 여과한다. 얻어진 여과액의 용매를 evaporator 로 증발시킨다. 건조시킨 물질을 컬럼 크로마토그래피 방법

(MC:Hexane=5:1)으로 정제한다. 용매를 증발시킨 후 건조하여 붉은색의 고체를 수득한다 (Yield: 66%).

^{13}H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.29(s, 8H), 7.42(t, 2H), 7.25 (m, 8H), 6.87(pentet, 8H), 2.71(pentet, 4H), 1.27(t, 36H), 1.13(t, 24H) 1.11(d, 24H).

MALDI-TOF MS: m/z 1304.7 (100%, [M + H]).

2.3 필름 제작

Chloroform (CF) 용매 5 mL 에 20 wt%의 poly methyl methacrylate (PMMA) 파우더를 넣은 후 합성된 3 종의 perylene 계 염료 (PI-Phenoxy, PI-Cresol, PI-TBPO)들을 각각 3 mol% (0.00121 mmol) 넣어 필름 용액을 만든다. 만들어진 필름 용액을 투명 유리 기판 위에 닥터 블레이드 방법(doctor blade technique)으로 필름을 제작한다. 제작한 필름은 85 °C에서 1 분간 pre-baking 을 거친다.

2.4 염료 구조의 최적화

Gaussian 16 프로그램으로 DFT 와 TD-DFT 계산을 진행하여 합성된 염료의 최적화된 구조를 계산했다. 6-31G(d,p)를 기본으로 B3LYP 변환 함수를 이용하여 계산했다. 분자들 간의 입체 장애 정도는 CF 에서 염료의 부피들을 비교함으로써 분석했다. 염료들 간의 Stokes shift 경향성은 염료의 S_0 상태와 S_1 상태일 때 퍼릴렌 본체의 twist angle 을 비교함으로써 분석했다.

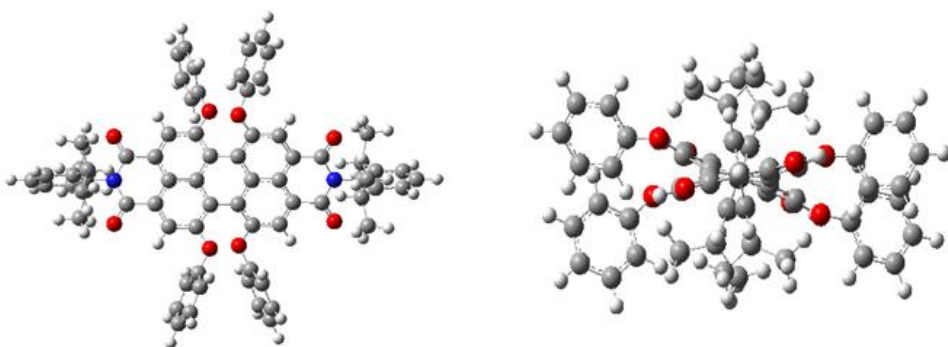
3. 실험결과 및 논의

3.1 분자 구조 디자인 및 구조 분석

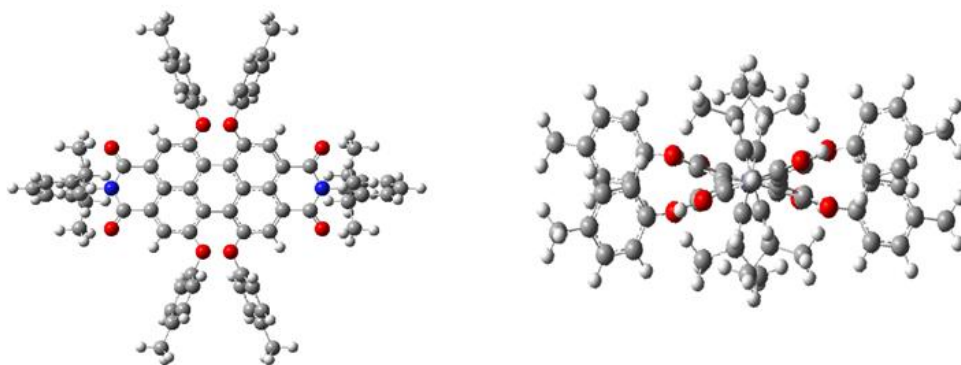
3.1.1 분자 구조의 디자인

본 연구에서는 퍼릴렌 염료의 imide 위치에 2, 6-diisopropylaniline 를 치환한 PDA-Cl₄ 를 염료의 본체로 합성하였다. PDA-Cl₄ 분자의 bay 위치에 세 종의 치환체들이 도입되었다. 합성된 염료들은 도입된 치환체의 종류에 따른 퍼릴렌 염료의 광학적 특성과 형광 특성을 알아보기 위하여 디자인되었다.

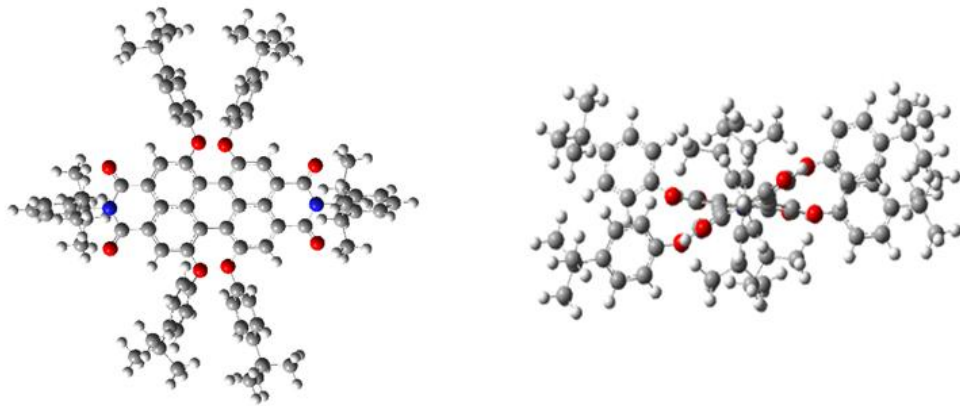
피릴렌의 bay 위치에 도입된 치환체들은 염료 내에서 분자 간 입체 장애를 증가시킨다. 따라서 bay 위치에 도입된 치환체의 분자량이 커질수록 합성된 염료의 분자 간 입체 장애 정도는 증가할 것이라 예상된다.¹⁶



PI-Phenoxy



PI-Cresol



PI-TBPO

Fig. 2. Geometry-optimized structure of the synthesized dyes.

3.1.2 분자 구조의 분석

최적화된 구조의 dihedral angle 계산을 통해 imide 위치의 치환체와 퍼틸렌 본체가 이루는 각, 퍼틸렌 본체가 뒤틀린 정도를 분석했다. 또한, 합성된 염료의 분자 사이에 작용하는 입체 장애 정도를 분석하기 위해 bay 위치에 도입된 치환체들과 합성된 염료들의 부피를 계산했다. Table 1 에 imide 위치 치환체와 퍼틸렌 본체가 이루는 각과 퍼틸렌 본체가 뒤틀어진 정도를 합성된 각 염료 별로 나타내었고, Fig. 3 에 파란색 선과 주황색 선으로 dihedral angle 을 계산한 지점들을 각각 표시하였다.

합성된 세 염료 모두 imide 위치 치환체와 퍼릴렌 본체가 약 90° 를 이루고, 본체가 뒤틀린 정도가 약 29° 를 이룬다 (Table 1). 즉, bay 위치의 치환체를 제외한 backbone 구조가 합성된 세 염료 모두 거의 같다고 할 수 있기 때문에 염료들의 분자 간 입체 장애 정도는 각 염료의 부피 크기로 비교할 수 있다. 염료의 부피는 bay 위치 치환체들의 부피가 커질수록 PI-Phenoxy < PI-Cresol < PI-TBPO 순으로 증가했다 (Table 2). 따라서, 분자 사이의 입체 장애 정도는 PI-Phenoxy < PI-Cresol < PI-TBPO 순으로 증가한다고 판단했다.

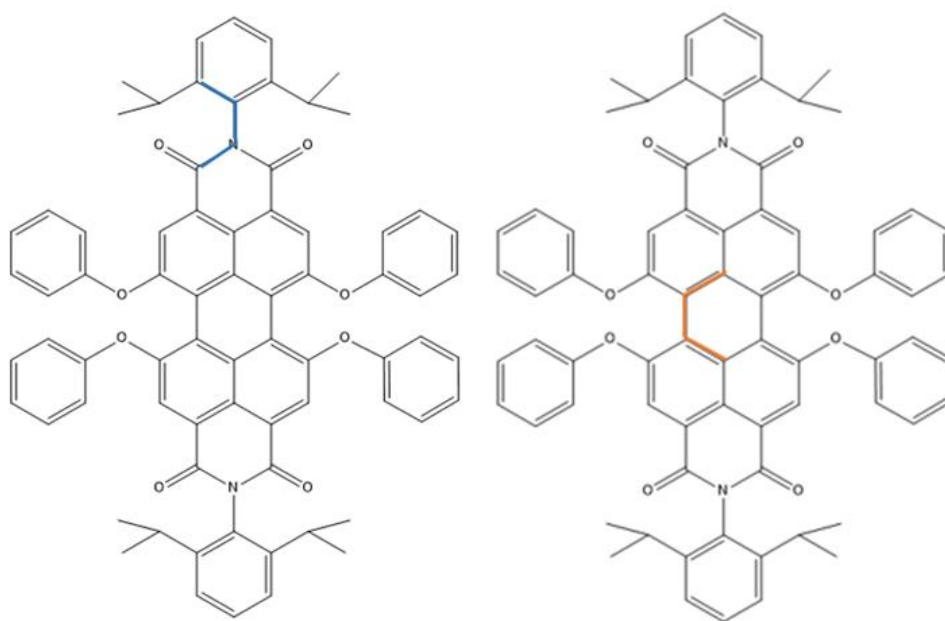


Fig. 3. 4-point dihedral angles of terminal-substituent (*left, blue*)
and perylene main body (*right, orange*).

Table 1. Dihedral angles of terminal-substituent and perylene main
body.

	Dihedral angle of terminal substituents (°)	Dihedral angle of perylene core body (°)
PI-Phenyl	90.7	29.6
PI-Cresol	90.8	29.4
PI-TBPO	90.4	28.6

Table 2. Molar volumes of bay position substituents and the
synthesized dyes.

	Molar volume of substituents (bohr ³ /mol)	Molar volume of synthesized dyes (bohr ³ /mol)
PI-Phenyl	761	8,900
PI-Cresol	840	9,800
PI-TBPO	1,252	11,700

3.2 광학적 특성 분석

3.2.1 용액에서의 흡수, 발광 분석

합성된 세 염료의 1×10^{-5} M CF 용액 상태에서의 흡수, 발광 스펙트럼을 Fig. 4와 Table 3에 나타냈다. 합성된 세 염료 모두 녹색 영역 (500–600nm)을 흡수하고 적색 영역 (600–700nm)을 방출하여 적색 형광 SCF 에 사용되기에 적합한 스펙트럼을 보였다. 최대 흡수 파장은 PI-Phenoxy 가 576 nm, PI-Cresol 이 580 nm, PI-TBPO 가 583 nm 로 치환체에 알킬 체인이 추가될수록 염료의 흡수 그래프는 장파장화가 되었다 (Table 3). 몰흡광계수는 PI-Phenoxy < PI-Cresol < PI-TBPO 순으로 증가하여 PI-TBPO 가 녹색 영역의 빛을 가장 많이 흡수하는 결과를 보였다. 녹색 영역은 광합성 엽록소의 흡수가 가장 적은 영역이므로 녹색 영역을 많이 흡수 할수록 SCF 의 효율을 증가시킬 수 있다. ¹⁸ Stokes Shift 는 PI-Phenoxy (33 nm) < PI-Cresol (35 nm) < PI-TBPO (37 nm) 순으로 증가하였다.

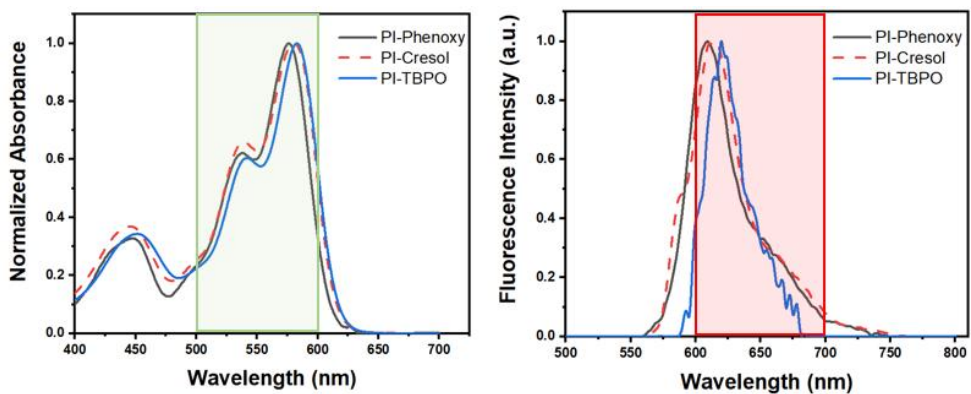


Fig. 4. Normalized absorption and fluorescence spectra of the synthesized dyes in CF solution (10^{-5} M).

Table 3. Photophysical properties of the synthesized dyes in CF.

	λ_{\max} (nm)	λ_{emi} (nm)	Stokes shift (nm)	Molar extinction coefficient	QY
PI-Phenyl	576	609	33	36,000	0.66
PI-Cresol	580	615	35	40,000	0.87
PI-TBPO	583	620	37	42,000	0.96

3.2.1.1 Stokes Shift 분석

Stokes shift 가 클수록 염료의 self-absorption 을 줄여 SCF 의 효율을 높일 수 있기 때문에 염료의 Stokes shift 를 크게 만드는 것은 SCF 의 광전환 효율을 높이는 데에 있어 중요한 요소이다.¹⁹

분자가 기저 상태 (S_0)에서 여기 상태 (S_1)가 되면 intramolecular charge transfer (ICT)에 의해 전하가 이동한다. ICT에 의해 전자 밀도가 변화하며 결합의 길이가 길어지면서 분자의 구조가 뒤틀리게 된다. 동시에 ICT에 의해 vibrational relaxation이 일어나 Stokes shift가 일어난다.^{20, 21, 22, 23} 즉, ICT와 분자 구조의 뒤틀림, Stokes shift는 상관관계가 있다고 할 수 있으며, 우리는 이 연구에서 Stokes shift가 일어난 정도를 분자의 구조가 뒤틀린 정도와 ICT가 일어나는 정도로 분석할 수 있다고 판단했다. 따라서, 합성된 염료들의 bay 위치 치환체에 알킬 체인이 추가될수록 분자의 ICT 정도가 증가하여 Stokes shift가 증가했다고 판단하였으며, S_0 state일 때와 S_1 state일 때 분자의 구조 차이가 증가할수록 염료의 Stokes shift가 증가할 것이라 판단했다.²⁴

합성된 염료들의 energy state 사이의 구조 차이를 계산하기 위해 각 염료가 S_0 state일 때와 S_1 state일 때 평면 A와 평면 B가 이루는 각 (twist angle-퍼틸렌이 뒤틀어진 정도)을 비교하여 계산했다 (Fig. 5, Table 4). 평면 A와 B의 평면 방정식은 Fig. 5에 표시한 세 점의 좌표를 통해 계산했고, 평면 방정식으로부터 법선 벡터를 계산하여 법선 벡터가 이루는 각을 계산함으로써 S_0 state일 때와 S_1 state일 때 각 염료의 본체의 twist angle을 계산했다. Table 4는 S_0 state일 때와 S_1 state일 때 염료의 twist angle (θ_{S_0} , θ_{S_1})과 angle difference ($\theta_{\Delta} = \theta_{S_1} -$

θ_{S_0})를 나타낸다. θ_{S_1} 는 PI-Phenoxy (2.0°) < PI-Cresol (2.3°) < PI-TBPO (3.6°) 순으로 증가하여 Stokes shift 가 증가한 경향 (PI-Phenoxy (33 nm) < PI-Cresol (35 nm) < PI-TBPO (37 nm)) 과 일치하였다. 즉, θ_{S_1} 가 클수록 S_0 state 일 때와 S_1 state 일 때의 염료의 구조 차이가 크다는 것을 의미하므로, S_0 state 일 때와 S_1 state 일 때 염료의 구조 차이가 클수록 Stokes shift 가 증가하는 것을 확인했다.

ICT 가 많이 발생할수록 염료의 energy state 에 따른 염료의 구조적 차이가 커지고 Stokes shift 가 증가한다.^{20, 21, 22, 23} 합성된 세 염료의 ICT 정도를 비교분석하기 위해 치환체들의 HOMO level 을 Gaussian 16 을 통해 계산한 결과, phenol (-6.73 eV) < p-methylphenol (-6.39 eV) < p-tertbutylphenol (-6.37 eV)로 증가하였으며, 이는 치환체에 알킬 체인이 추가될수록 전자가 풍부해졌기 때문이라고 분석했다 (Table 5). 치환체의 전자가 풍부해질수록 퍼릴렌 모체로의 ICT 가 증가했을 것이므로 S_0 state 일 때와 S_1 state 일 때 염료의 구조적 차이가 커졌다고 분석했다.^{24, 25}

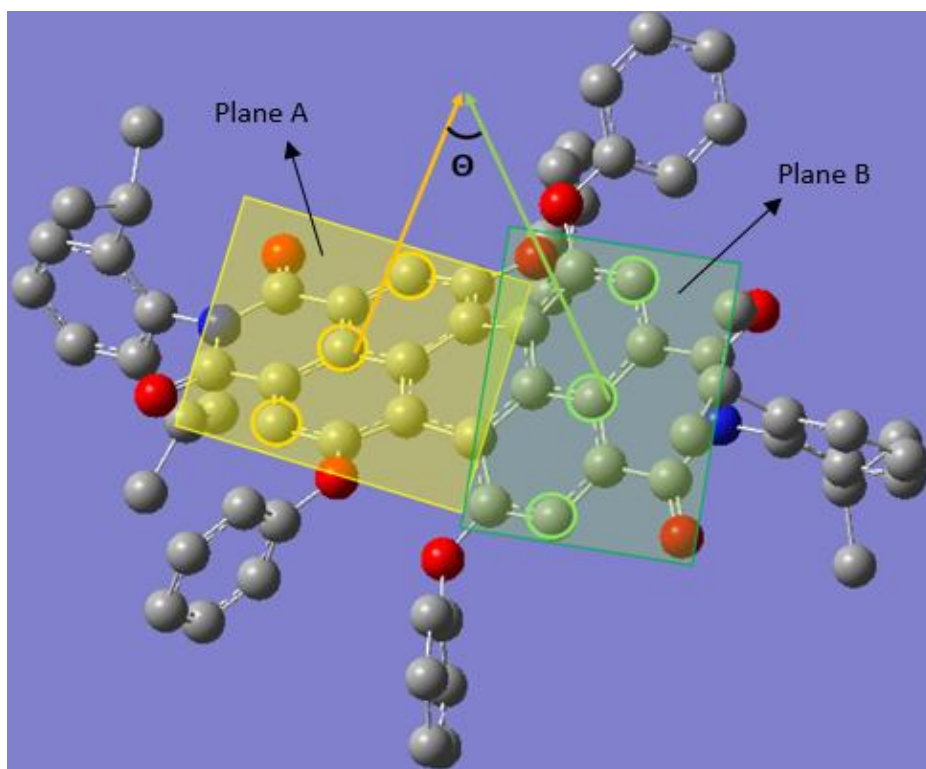


Fig. 5. Plane A and B to calculate the structural difference between S_0 state and S_1 state of the compounds.

Table 4. Twisted angle difference of perylene main body between S_0 and S_1 state.

	θ_{S_0} (°)	θ_{S_1} (°)	θ_{Δ} (°)	Stokes shift (nm)
PI-Phenyl	29.6	31.6	2.0	33
PI-Cresol	29.4	31.7	2.3	35
PI-TBPO	28.6	32.2	3.6	37

Table 5. HOMOs of the bay position substituents.

	HOMO (eV)
phenol	-6.73
p-methylphenol	-6.39
p-tertbutylphenol	-6.37

3.3 형광 특성 분석

합성된 염료들은 1×10^{-5} M 용액 상태에서 치환체의 부피가 커질수록 형광 양자 효율이 PI-Phenoxy (0.66) < PI-Cresol (0.87) < PI-TBPO (0.96)로 증가했다 (Table 6). PI-TBPO가 가장 큰 형광 양자 효율 값을 보였는데, 이는 3.1.2 절에서 설명했듯이 PI-TBPO의 치환체인 p-tertbutyl의 부피가 가장 크기 때문에 세 염료들 중 PI-TBPO가 분자 간 입체 장애가 가장 큰 정도를 가져 분자 간 응집이 가장 많이 억제되었기 때문이라고 분석했다. 따라서, 분자 간 입체 장애가 커 응집이 적게 될수록 형광 양자 효율이 큰 값을 가진다고 할 수 있다. 분자 간 입체

장애 정도와 ACQ 가 일어나는 정도의 상관관계를 정량적으로 분석하기 위하여 Stern-Volmer 방정식을 통해 켄칭상수 (k_q)를 계산하였다.

3.3.1 Stern-Volmer 방정식을 통한 켄칭상수 계산

켄칭상수 (k_q)란 유기 형광 물질에서 형광 켄칭이 일어나는 정도를 나타낸 상수이다. ACQ 현상이 일어나는 물질들은 응집이 일어나기 전 낮은 농도에서는 일정한 형광 양자 효율을 유지하다, 일정 농도 이상이 되면 응집에 의해 형광 켄칭이 일어나게 된다. 이때 물질마다 형광 켄칭이 일어나는 정도가 다른데 그 정도를 수치로 표현한 것을 켄칭상수 (k_q)라 한다.²⁶ k_q 는 Stern-Volmer 방정식을 통해 얻을 수 있으며 이는 다음과 같다.

$$I_f^0 / I_f = 1 + k_q \tau_0 [Q] \rightarrow I_f^0 / I_f - 1 = k_q \tau_0 [Q]$$

I_f^0 는 응집이 일어나기 전 일정하게 유지되는 양자 효율 값, I_f 는 형광 켄칭이 일어나기 시작했을 때 형광 양자 효율 값, τ_0 는 전자가 excited state에 머무는 시간인 fluorescence lifetime 값, $[Q]$ 는 용액의 농도, k_q 는 켄칭상수 값이다.

Table 6에 합성된 세 염료의 농도 별 형광 양자 효율 값을 나타내었다. Table 6의 농도 별 형광 양자 효율 값들을 Stern-Volmer 방정식에

대입하면 $[Q]$ 가 x 축, $I_0^0/I_f - 1$ 을 y 축으로 하는 그래프를 얻을 수 있다. Fig. 6 의 그래프의 기울기가 $k_q \times \tau_0$ 이므로 기울기를 τ_0 값으로 나누면 k_q 를 구할 수 있다 (Table 7).

k_q 는 PI-Phenoxy > PI-Cresol > PI-TBPO 순으로 감소하며 이는 분자의 부피가 가장 큰 PI-TBPO 가 세 염료 중 분자 간 입체 장애로 인해 응집되는 정도가 가장 적기 때문에 형광 퀀칭이 가장 적게 일어나고, 퀀칭상수도 가장 작은 값을 나타냈다고 분석했다.

결과적으로, 퀀칭상수를 통해 분자 간 입체 장애 정도와 ACQ 가 억제되는 정도의 상관관계를 확인할 수 있었다. 하지만, 필름 상태는 용액 상태보다 응집이 많이 일어난 상태이기 때문에 SCF 용 염료는 용액 상태에서뿐만 아니라 필름 상태에서도 높은 형광 양자 효율을 유지하는 것이 중요하다. 또한, SCF 용 염료들은 고분자 바인더와 혼합되어 있기 때문에 용액 상태에서 확인한 염료들의 특성 (광학적 특성, 형광 특성)이 필름 상태에서도 유지되는지 확인할 필요가 있다. 따라서, 합성된 세 염료의 필름 상태에서의 특성을 분석했으며 그 결과를 3.4 절에 기술하였다.

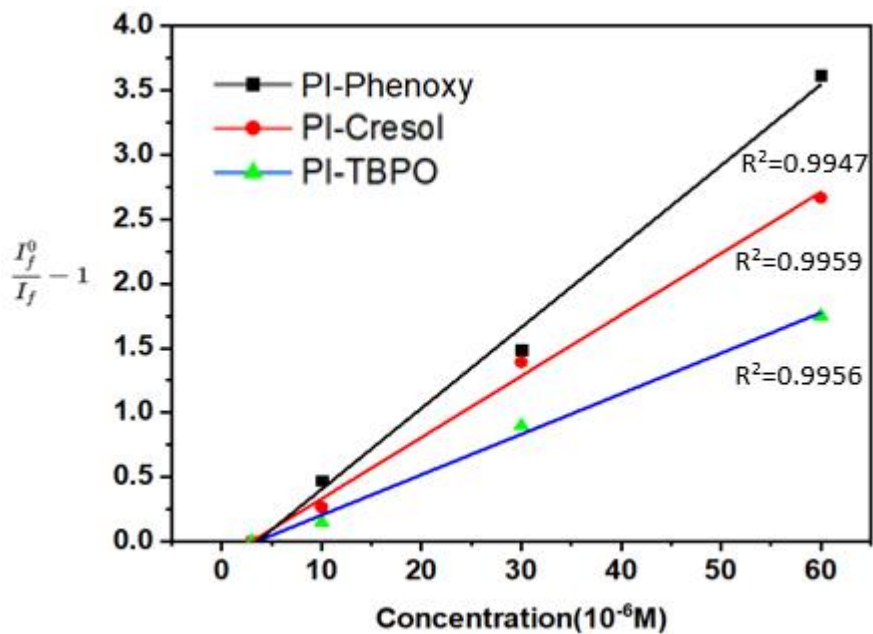


Fig. 6. Linear fitting graph of Stern–Volmer equation.

Table 6. Fluorescence quantum yield of the synthesized dyes at each concentration.

Concentration (M)	10^{-6}	3×10^{-6}	10^{-5}	3×10^{-5}	6×10^{-5}
PI–Phenyl	1.00	0.99	0.66	0.40	0.21
PI–Cresol	1.08	1.07	0.87	0.47	0.32
PI–TBPO	1.08	1.07	0.96	0.58	0.43

Table 7. Slope of linear fitting graph of Stern–Volmer equation, lifetime, and quenching constant of the synthesized dyes.

	Slope	Lifetime (ns)	K_q ($M^{-1}ns^{-1}$)
PI-Phenyl	62,800	9.3	6750
PI-Cresol	47,600	13.7	3470
PI-TBPO	31,400	14.7	2140

3.4 필름 분석

본 연구의 목적은 필름 상태에서 높은 형광 양자 효율을 가지며, 농업용 적색 형광 SCF 에 사용될 수 있는 염료를 개발하는 것이다. 따라서, 필름 상태에서 적색 형광 SCF 에 사용하기에 적절한 스펙트럼을 가지는지, 높은 형광 양자 효율과 큰 Stokes shift 값을 가지는지 합성된 염료를 필름으로 제작하여 적합성을 확인했다. 필름 제작 방식은 2.3 절에 기술하였다.

3.4.1 필름 상태의 광학적 특성 분석

필름에서 최대 흡수 파장은 PI-Phenoxy 가 578 nm, PI-Cresol 이 581 nm, PI-TBPO 이 584 nm 로 모두 녹색 영역 (500–600 nm)의 빛을 흡수하고 적색 영역 (600–700 nm)의 빛을 방출했다 (Fig. 7, Table 8). 용액 상태와 비교했을 때 필름 상태에서 흡수, 발광 그래프 모두 최대 3 nm 장파장화가 되었으며, 합성된 세 염료 모두 적색 형광 SCF 에 사용하기에 적합한 스펙트럼을 가지고 있음을 확인했다. Stokes Shift 는 PI-Phenoxy (33 nm) < PI-Cresol (34 nm) < PI-TBPO (39 nm) 순으로 증가하였다. 이 경향성은 3.2.1.1 절에서 설명했듯이 합성된 세 염료 중 치환체가 가장 electron-rich 한 PI-TBPO 의 경우 ICT 가 가장 많이 일어나 S_0 state 일 때와 S_1 state 일 때의 염료의 구조 차이가 가장 크기 때문에 발생한 것으로 판단된다.

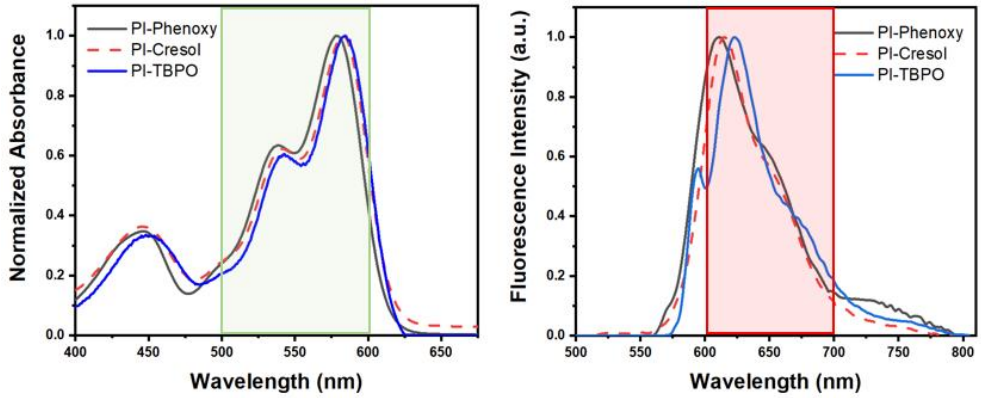


Fig. 7. Normalized absorption and fluorescence spectra of the synthesized dyes in PMMA film.

Table 8. Photophysical properties of the synthesized dyes in PMMA film.

	λ_{\max} (nm)	λ_{emi} (nm)	Stokes shift (nm)	QY
PI-Phenyl	578	611	33	0.46
PI-Cresol	581	615	34	0.71
PI-TBPO	584	623	39	0.86

Photosynthetic Photon Flux Density (PPFD)는 단위 시간, 단위 면적 당 표면에 도달하는 광자의 밀도를 나타내는 단위로 여기에서의 광자는 가시광선 영역 (400–700 nm)내의 광자를 의미한다. 녹색 영역의 빛을

많이 흡수하고 적색 영역의 빛을 많이 투과할수록 식물의 광합성에 도움이 되는 SCF이기 때문에 SCF의 효율을 평가하는데 PPFD는 중요한 요소이다. ⁷ PMMA 필름에 염료를 첨가한 필름과 첨가하지 않은 투명 필름의 분광투과율을 파장대별로 비교했다 (Fig. 8, Table 9).

필름의 분광투과율은 상온에서 스펙트로라디오미터 (BLUE-Wave spectrometer, StellarNet Inc, Tampa, FL, USA)와 적분구 (IC-2, StellarNet Inc.)를 이용하여 측정했다. 측정에 사용된 광원은 자외선-가시광선 혼합광으로 UV-A 튜브 (FL20SBLB, Sankyo Denki Co., Ltd., Hiratsuka, Japan)와 UV-B 튜브 (GL20SE, Sankyo Denki Co., Ltd.), 텅스텐-할로겐 등 (SL-FILTER Tungsten Halogen, StellarNet Inc.)으로 구성되었다.

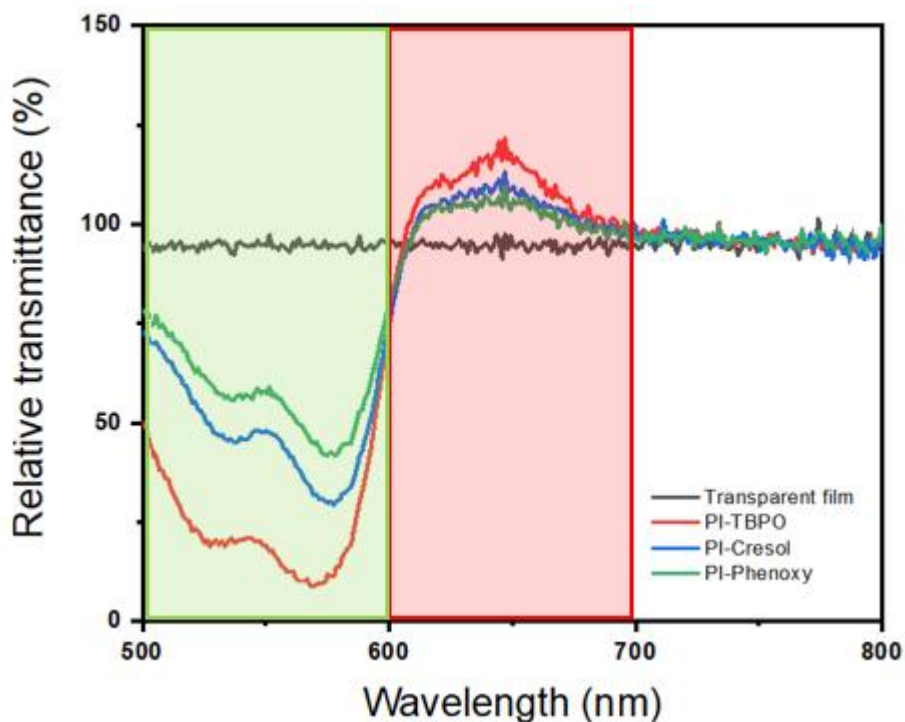


Fig. 8. Transmittance of PMMA films with synthesized dyes compared to transparent PMMA film.

Table 9. Changes in spectral transmittance of PMMA films with synthesized dyes compared to transparent PMMA film without dye.

	Green (400–500 nm)	Red (600–700 nm)
PI-Phenyl	-38.1%	8.2%
PI-Cresol	-48.4%	10.3%
PI-TBPO	-75.0%	14.9%

녹색 영역 (500–600 nm)에서 PI-Phenoxy, PI-Cresol 및 PI-TBPO 의 투과율은 투명 필름에 비해 각각 38.1%, 48.4% 및 75.0% 씩 감소했다. 적색 영역 (600–700 nm)에서 PI-Phenoxy, PI-Cresol 및 PI-TBPO 의 투과율은 투명 필름에 비해 각각 8.2%, 10.3% 및 14.9% 증가했다. 이 결과는 합성된 세 염료 중 PI-TBPO 가 녹색 영역의 빛을 가장 많이 흡수하고, 적색 영역의 빛을 가장 많이 투과하여 적색 형광 SCF 에 가장 적합함을 시사한다.

3.4.2 필름 상태의 형광 특성 분석

필름 상태에서의 형광 양자 효율은 용액 상태일 때와 마찬가지로 PI-Phenoxy (0.46) < PI-Cresol (0.71) < PI-TBPO (0.86) 순으로 증가했다 (Table 8). 이는 3.3 절에서 설명했듯이 치환체의 부피가 큰 염료일수록 분자 간 입체 장애가 증가해 염료의 응집이 억제되어 ACQ 가 적게 일어났기 때문이다. 또한, 용액 상태에서 예측한 염료들의 형광 특성이 필름 상태에서도 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

1×10^{-5} M 용액 상태의 형광 양자 효율과 비교했을 때 필름 상태에서의 형광 양자 효율은 용액에 비해 PI-TBPO (0.1) < PI-Cresol (0.16) < PI-Phenoxy (0.2)씩 감소했으며 이는 퀸칭상수를 통해 예측한 경향성과 일치한다 (3.3.1 절). PI-TBPO 는 분자 간 입체 장애 정도가 가장 커 염료가 응집되는 정도가 가장 적었기 때문에 퀸칭상수가 가장 작은 값을 보였고, 실제로 용액 상태에서보다 필름 상태에서 응집되었을 때 양자 효율이 가장 적게 감소했으며, 용액과 필름 상태 모두에서 세 염료 중 가장 높은 형광 양자 효율 값을 보였다. 일반적인 염료는 필름 상태에서 분자들의 응집이 많이 된 상태이기 때문에 ACQ 가 많이 일어나지만 PI-TBPO 가 필름 상태에서도 높은 형광 양자 효율을 보인 것은 분자 간 입체 장애가 크기 때문에 분자들의 응집을 효과적으로 제한했기 때문이라고 분석했다.²⁴

3.5 내열성 분석

농업용 SCF 에 사용되는 염료는 마스터 배치를 이용하여 필름에 첨가되어 제작되고 이때의 공정 온도는 약 200℃이다. 따라서, 농업용 SCF 에 사용되기 위해서 염료는 200℃ 이상에서 질량 변화가 적을수록 좋다.²⁷

염료의 열 안정성에는 염료의 응집 형태가 큰 영향을 미친다.²⁸ 염료의 응집은 대체로 $\pi-\pi$ stacking interaction, Van der Waals interaction 과 같은 분자간 상호작용, 평면 구조를 가진 분자들의 패킹 등에 의해 일어난다. 이전의 연구들에서 언급되었듯이, 퍼릴렌 염료는 많은 aromatic ring 들을 포함하고 있으며 평평한 분자 구조를 가지고 있기 때문에 강한 intermolecular interaction 을 하며 이로 인해 높은 열 안정성을 가진다.^{29,}

30

분자의 내열성을 예측할 때에는 분자의 응집 정도와 분자량이 고려되는 요소이다.^{31, 32} 합성된 염료들의 응집 정도는 PI-TBPO < PI-Cresol < PI-Phenoxy 순으로 증가하며, 분자량은 PI-Phenoxy < PI-Cresol < PI-TBPO 순으로 증가한다. 실제 TGA 측정 결과 200 °C에서의 질량 변화는 PI-Cresol (1.4%) > PI-Phenoxy (1.0%) > PI-TBPO (0.4%)로 나타났다 (Fig. 9, Table 10). 이는 분자의 응집 정도와 분자량의 두 요소가 복합적으로 염료의 내열성에 영향을 주었기 때문이라고 분석했다.

결과적으로, 세 염료 모두 200 °C에서 질량 변화가 2% 미만으로 농업용 SCF 에 사용되기에 적합함을 확인했다.

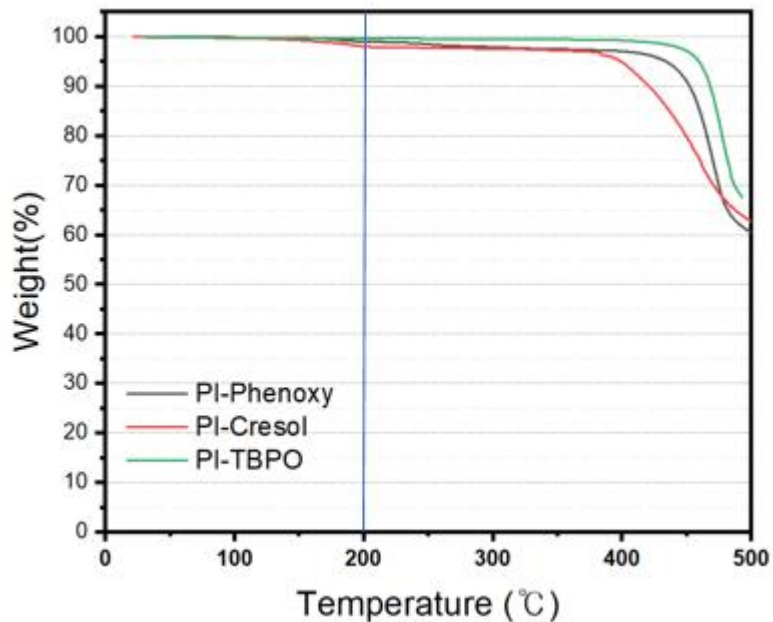


Fig. 9. Thermogravimetric analysis of the synthesized dyes.

Table 10. Weight percent of the synthesized dyes at 200°C.

	PI-Phenyl	PI-Cresol	PI-TBPO
200 °C wt%	99.0	98.0	99.6

3.6 식물 성장

흡수, 발광 스펙트럼, Stokes shift, PPF, 형광 양자 효율, 내열성 등을 고려했을 때 PI-TBPO 를 적색 형광 SCF 에 사용되기에 가장 적합한 염료로 판단했다. 따라서, PI-TBPO 를 적색 형광 SCF 로 제작하여 실제

농작물을 재배했을 때 상추의 광합성 속도와 수확량을 투명 PE 필름으로 상추를 재배했을 때와 비교했다.

작물재배에 적용하기 위해 함안에 위치한 두 개의 실험 온실 (2.5×4.0×2.3 m, W×H×L)에서 실험을 수행했으며, 각 온실은 투명 PE 필름과 SCF 로 피복되었다.

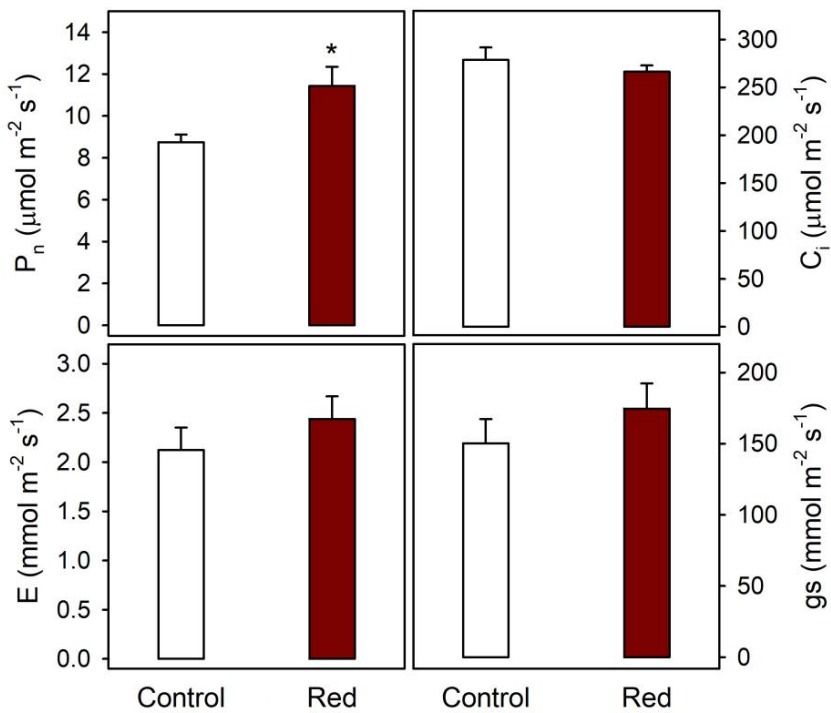


Fig. 10. Net photosynthetic rate (P_n), intercellular CO_2

concentration (C_i), transpiration rate (E), and stomatal conductance

(g_s) of lettuce grown under transparent PE film and SCF at 35 days

after covering.

Table 11. Growth characteristics and cumulative yield of lettuce grown under transparent PE film and SCF.

	Dry leaf weight (g)	Number of leaves (g)	Leaf area (cm ²)	Yield
PE film	4.02	12.0	10696.8	110.3
Red SCF	4.18	13.2	11589.6	113.8

결론적으로, SCF 에 의해 전환된 태양광은 상추의 광합성 능력을 향상시켰다 (Fig. 10). 적색 형광 SCF 에서 재배된 상추의 광합성 속도는 투명 PE 필름에서 재배된 상추보다 30.8% 더 높았으며, 증산율과 기공전도도가 각각 14.9%, 16.2% 높았고, 세포 내 CO₂ 농도는 4.4% 낮았다. 적색 영역의 빛은 광합성을 통한 CO₂ 고정에 있어서 가장 효과적인 파장으로 알려져 있으며, 본 실험에서도 적색 형광 SCF 에서 광합성 속도가 높은 것을 확인할 수 있었다. 기공전도도는 일반적인 환경에서 식물 잎의 기공 개폐 정도를 나타내는 지표로 여겨진다. ³³ CO₂는 광합성에 필수적인 요소로 기공을 통하여 잎 내로 이동하기 때문에, 기공전도도는 광합성 속도에 큰 영향을 미친다. 또한 증가된 기공전도도,

즉, 낮은 기공 저항은 증산율을 증가시키며 광합성이 활발할수록 세포 내 CO₂ 농도는 감소하는 경향을 보인다. 본 연구에서도 적색 형광 SCF 에서 광합성속도와 증산율, 기공전도도가 모두 높은 경향을 보였으며 세포 내 CO₂ 농도는 감소하는 경향을 보였다.

적색 형광 SCF 에서 재배된 상추의 개체당 건조물의 중량과 엽수, 엽면적은 1 차 및 2 차 수확 시에 투명한 PE 필름에서 재배된 상추보다 각각 4.0%, 10.0% 및 8.3% 더 높았다. 즉, 평균적으로 SCF 에서 엽당 생체중이 높았으며, 이는 상추와 같은 엽채류에서 상품성 향상을 기대할 수 있다고 판단된다.

4. 결론 및 요약

본 연구에서 우리는 농작물의 생산성을 증가시킬 수 있는 적색 형광 SCF 용 염료를 개발했다. 치환체의 부피 증가에 따른 분자 간 입체 장애 정도를 알아보기 위해 퍼틸렌의 bay 위치에 phenyl ring 과 phenyl ring 의 para 위치에 알킬 체인이 도입된 치환체들을 도입하여 PI-Phenoxy, PI-Cresol, PI-TBPO 를 합성했다.

필름에서 염료 세 종의 형광 양자 효율을 측정한 결과 PI-Phenoxy (0.46) < PI-Cresol (0.71) < PI-TBPO (0.86) 순으로 형광 양자 효율이 증가하였다. 이는 도입한 치환체의 부피 증가가 분자 간 입체 장애를 증가시켜 필름 상태에서 염료의 형광 퀸칭이 적게 일어나게 한다고 분석했다. 퀸칭상수 (k_q)도 PI-Phenoxy > PI-Cresol > PI-TBPO 순으로 감소하며 이는 분자 부피의 증가가 분자 간 입체 장애를 증가시켜 응집을 억제했음을 의미한다.

합성된 세 염료는 필름 상태에서 녹색 영역 (500–600 nm)을 흡수하고 적색 영역 (600–700 nm)을 투과했다. 흡광계수와 Stokes shift 모두 PI-TBPO가 가장 높은 값을 보였다. PI-TBPO의 경우 S_0 state 일 때와 S_1 state 일 때 분자의 구조 차이가 가장 크기 때문에 Stokes shift 값(37 nm)이 가장 큰 값을 가진 것으로 분석했다. 세 염료를 필름으로 제작하여 분광투과율 측정을 통해 PPFD를 계산한 결과 PI-TBPO로 제작한 SCF가 투명 필름에 비해 녹색 영역 (500–600 nm)을 75% 덜 투과시키고 적색 영역 (600–700 nm)을 14.9% 더 투과시켜 가장 좋은 특성을 보였다. TGA 분석 결과 합성된 세 종의 염료 모두 200 °C에서 2 wt% 미만의 질량 변화를 보였다.

가장 좋은 특성을 보인 PI-TBPO 를 SCF 로 제작하여 상추의 광합성 속도와 수확량을 측정했다. 그 결과, 투명 필름과 비교하여 상추의 광합성 속도가 30.8% 증가하였으며, 증산율, 기공 전도도, 세포 내 CO₂ 농도와 같은 광합성 관련 지표들이 개선되었다. 또한, 적색 형광 SCF 를 이용했을 때 상추의 수확량이 3.2% 증가했다.

5. 참고 문헌

1. Raeisossadati, M. M., N. R.; Parlevliet, D, Red and Blue Luminescent Solar Concentrators for Increasing *Arthrospira Platensis* Biomass and Phycocyanin Productivity in Outdoor Raceway Ponds. *Bioresour. Technol* **2019**, *291*, 121801.
2. Wondraczek L, T. E., Méndez-Ramos J, Müller FA, Zhang Q, Shifting the sun: solar spectral conversion and extrinsic sensitization in natural and artificial photosynthesis. *Adv Sci* **2015**, *2:1–13*.
3. Wondraczek, L. B., M.; Schmidt, M. A.; Borchardt,; R.; Scheiner, S. S., B.; Schweizer, P.; Brabec, C. J, Solar Spectral Conversion for Improving the Photosynthetic Activity in Algae Reactors. *Nat. Commun* **2013**, *4*, 2047.
4. Baille, A., C. Kittas, and N. Katsoulas. , Influence of whitening on greenhouse microclimate and crop energy partitioning. . *Agric. For. Meteorol.* **2001**.
5. T., D., Recent advances in photoselective films with interference effects. Plant production in closed ecosystems. . *Dordrecht, NL: Kluwer Academic* **1997**, 123–138.
6. Kota HIDAKA¹, Katsuhira YOSHIDA²; , K. S.; ; MURAKAMI⁴, K.; , D. Y.; KITANO, a. M., Spectrum Conversion Film for Regulation of Plant Growth. *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.* **2008**, *53 (2)*, 549–552 (2008).
7. Kima, K.-W.; , G.-H. K.; , S.-H. K.; , H.-I. Y.; , J.-E. S.; ; Choi, J.-H., Synthesis and photophysical properties of blue-emitting fluorescence dyes derived from naphthalimide derivatives containing a diacetylene linkage group. *Dyes and Pigments* **2018**, *Volume 158*, November 2018, Pages 353–361.

8. Xingxing Li, Z. L., 1,2 and Jinlong Yang, Proposed Photosynthesis Method for Producing Hydrogen from Dissociated Water Molecules Using Incident Near-Infrared Light. *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **2014**, *112*, 018301 (2014).
9. Helen Benjamin a, M. L. M. a., Sergejs Afanasjevs b, Konstantin V. Kamenev b and Neil Robertson, Electrochemical deposition of a semiconducting gold dithiolene complex with NIR absorption. *Dalton Trans* **2020**, *2020*, *49*, 13786–13796.
10. Inada, K., Action spectra for photosynthesis in higher plants. *Plant Cell Physiol.* **1976**, *17*:355–365. .
11. Zhipeng Liu², Zhiyong Jiang^{2,3}, Ming Yan¹ and Xiaoqing Wang, Recent Progress of BODIPY Dyes With Aggregation-Induced Emission. *Front. Chem* **2019**.
12. YixiaoXie, W. L. J. W.; JijunTang, M. T. Z.; ZexiaoXu, S. M., Water-based fluorescent paint: Presenting a novel approach to study and solve the aggregation caused quench (ACQ) effect in traditional fluorescent materials. *Progress in Organic Coatings* **2018**, *Volume 120*, *July 2018*, *Pages 1–9*.
13. Hwang, T. G. K., J. Y.; Namgoong, J. W.; Lee, J. M.; Yuk, S.; B.; Kim, S. H. K., J. P, Aggregation Induced Emission of Diketopyrrolopyrrole (Dpp) Derivatives for Highly Fluorescent Red Films. *Photochem. Photobiol. Sci* **2019**, *1064–1074*.
14. Hwang, T. G. H., G. R.; Lee, J. M.; Lee, J. W.; Kim, H. M.; Hwang, D. K., S. K.; Kim, J. P, Fluorescence Quenching of 4,4'-Dimethoxytriphenylamine-Substituted Diketopyrrolopyrrole Via Intramolecular Photoinduced Electron Transfer. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 24263–24274.
15. Nishimura, Y., E. Wada, Y. Fukumoto, H. Agura, and Y. Shimoi, The effect of spectrum conversion covering film. *Acta Horti* **2012**, *956*:481–487.
16. Kim, J. Y. K. J. C. J. W. N. S. H.; Kim, C. S. S. B. Y. S.–a. C. W. L. J. P., Synthesis and characterization of novel perylene dyes with new

substituents at terminal-position as colorants for LCD color filter. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* **2015**, *82:203–212*.

17. Yua, Y.; , Y. W., c,*; , W. L.; , X. J., **, Lei Mab,***, Litong Rena; , M. X.; ; Liu, X., Exploration of highly efficient light conversion agents for agricultural film

based on the bay-substituted perylene diimides derivatives. *Dyes and Pigments* **2018**, *483–490*.

18. Lamnatou, C. a. D. C., Solar radiation manipulations and their role in greenhouse claddings: Fluorescent

solar concentrators, photoselective and other materials. *Renew. & Sust. Ener. Rev* **2013**, *27:175–190*.

19. F.P. Wenzla,*; P. P., E.J.W. Lista, D. Somitschb, P. Knollb, S. Patilc,R. Guentnerc, U. Scherfc, G. Leising, Self-absorption effects in a LEC with low Stokes shift. *Physica E* **2002**, *1251–1254*.

20. Gao, B.-R., Time-Resolved Fluorescence Study of Aggregation-Induced Emission Enhancement by Restriction of
58

Intramolecular Charge Transfer State. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, *128–134*.

21. Zbigniew R. Grabowski*, a. K. R., Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures. *Chem, Rev* **2003**, *2003*, *103*, *3899–4031*.

22. Shunsuke Sasaki, G. P. C. D. a. G.-i. K., Recent advances in twisted intramolecular charge transfer (TICT) fluorescence and related phenomena in materials chemistry. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *2016*, *4*, *2731*.

23. CHMYROV, A., Photo-induced dark states in fluorescence spectroscopy – investigations & applications. *Doctoral Thesis in Physics*

*Royal Institute of Technology
Stockholm, Sweden* **2010**.

24. James L. Banal, H. S., † Fadi M. Jradi, ‡ Maoyuan Liu, † Jonathan M. White, †; Andrew W. Blakers, M. W. C., ‡ David J. Jones, † Kenneth P. Ghiggino, *, † Seth R. Marder, ‡; Trevor A. Smith, a. W. W. H. W., Energy Migration in Organic Solar Concentrators with a Molecularly Insulated Perylene Diimide. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *2016*, *120*, 12952–12958.
25. Xiaojun Peng, F. S., Erhu Lu, Yanan Wang, Wei Zhou, Jiangli Fan, and Yunling Gao, Heptamethine Cyanine Dyes with a Large Stokes Shift and Strong Fluorescence: A Paradigm for Excited–State Intramolecular Charge Transfer. *J. Am. Chem. Soc* **2004**, *2005*, *127*, *12*, 4170–4171.
26. Lakowicz, J. R., Principles of Fluorescence Spectroscopy, . *Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York*. **1999**, *2nd ed.*
27. Liang, J. Z., Effects of Extrusion Rate, Temperature, and Die Diameter on Melt Flow Properties During Capillary Flow of Low–Density–Polyethylene. *Polymer–Plastics Technology and Engineering* **2007**, *0360–2559*.
28. Reghu, R. R., Bisoyi, H.K., Grazulevicius, J.V., Anjukandi, P.,; Gaidelis, V., Jankauskas, V, Air stable electron–transporting and ambipolar bay substituted perylene bisimides. *J. Mater. Chem* **2011**, *21*, 7811.
29. Tsai, H. Y., Chen, K.Y, Synthesis and optical properties of novel asymmetric perylene bisimides. *J. Lumin* **2014**, *149*, 103–111.
30. Choi, J., Sakong, C., Choi, J.H., Yoon, C., Kim, J.P, Synthesis and characterization of some perylene dyes for dye–based LCD color filters. *Dyes Pigm* **2011**, *90*, 82–88.
31. Reghu, R. R., Bisoyi, H.K., Grazulevicius, J.V., Anjukandi, P.,; Gaidelis, V., Jankauskas, V, Air stable electron–transporting and ambipolar bay substituted perylene bisimides. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7811.
32. Al Mamun, S. M. M. R., Sébastien Roland & Rizwan Mahmood, Impact of Molecular Weight on the Thermal Stability and the Miscibility of Poly(ε–caprolactone)/Polystyrene Binary Blends. *Journal of Polymers and the Environment* **2018**, *26*, pages3511–3519 (2018).

33. Alan K. Knapp, W. K. S., Stomatal and photosynthetic responses to variable sunlight. *PHYSIOLOGIA PLANTARUM* **1990**, *78*: 160–165.

Abstract

We synthesized three dyes with less fluorescence quenching suitable for red fluorescence spectrum conversion film (SCF) by introducing substituents with different volumes at the bay positions of the perylene dye. The photophysical properties, optimized structures, and energy states of the synthesized dyes were investigated by experiments and computational calculations (DFT/B3LYP/6-31G, Gaussian 16 program package). Also, the thermal stability of the dyes was investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The Stokes shift and fluorescence quantum yields of the dyes in the solution state increased as the volume of the bay position-substituents increased. We compared the Stokes shift of each dye by comparing the structural difference between S_0 and S_1 states of each compound. Also, we investigated the quenching constant (k_q) and molar volume of the dyes in the solution state to verify the relation between the degree of intermolecular steric hindrance and the degree of aggregation caused quenching (ACQ). PMMA films doped with the synthesized dyes were fabricated, and the photophysical properties were investigated. The photosynthesis rate

and growth of the lettuce were measured by the film doped with PI-TBPO, which shows the best properties among the dyes.

Keywords: Spectrum Conversion Film, Red region emitting dye, Green region absorbing dye, Steric hindrance, Stokes Shift, Fluorescence quantum yield.

Student number: 2019-25776