



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0104294
(43) 공개일자 2007년10월25일

(51) Int. Cl.

C09B 29/033(2006.01) C09B 29/22(2006.01)
C09B 29/36(2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0039070

(22) 출원일자 2007년04월20일

심사청구일자 2007년04월20일

(30) 우선권주장

1020060035964 2006년04월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

조봉래

서울 송파구 송파동 한양아파트 23동 207호

(74) 대리인

현중철

전체 청구항 수 : 총 3 항

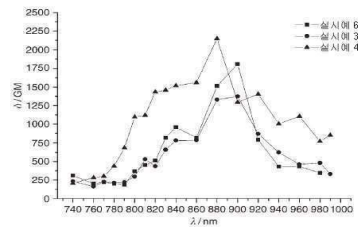
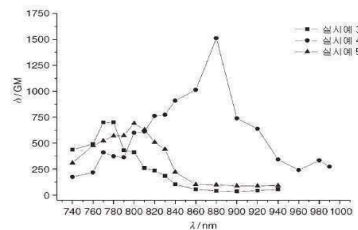
(54) 헤테로고리를 포함하는 이광자 염료

(57) 요약

헤테로 고리를 포함하는 이광자 염료가 제공된다.

본 발명에 따른 이광자 염료는 이광자 단면적 및 형광 양자효율이 크고 광안정성이 우수하기 때문에, 광전소자 또는 생체 영상 등의 다양한 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

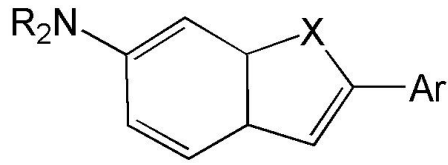
대표도 - 도2



특허청구의 범위

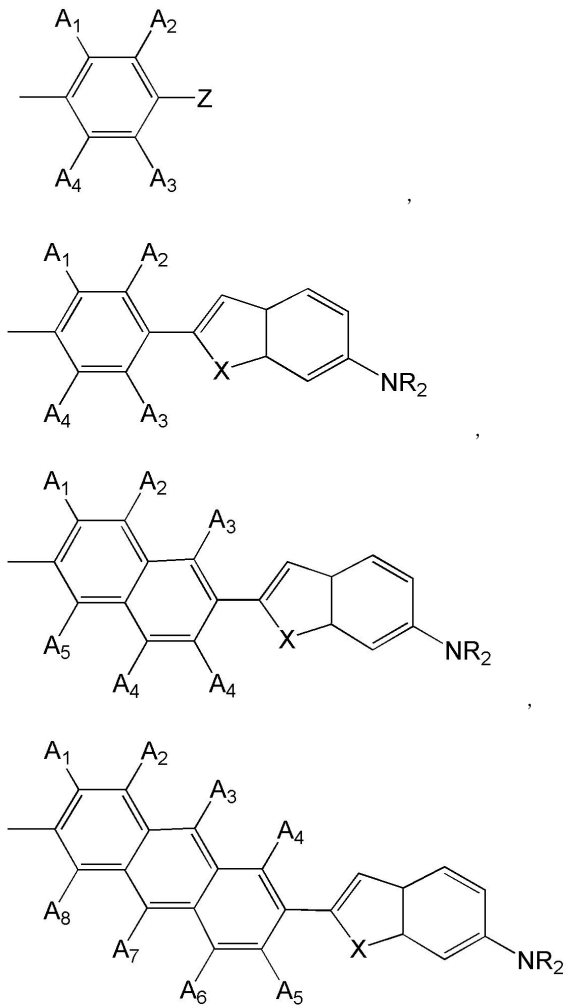
청구항 1

하기 식 1의 헤테로 고리를 포함하는 이광자 염료.



(1)

(상기 식에서, X는 O 또는 NH이고, R은 메틸, 데실, 페닐, 히드록시에틸 또는 메톡시카르보닐메틸이며, Ar은 하기 식 2로 표시되는 군에서 선택된 어느 하나의 치환기임)

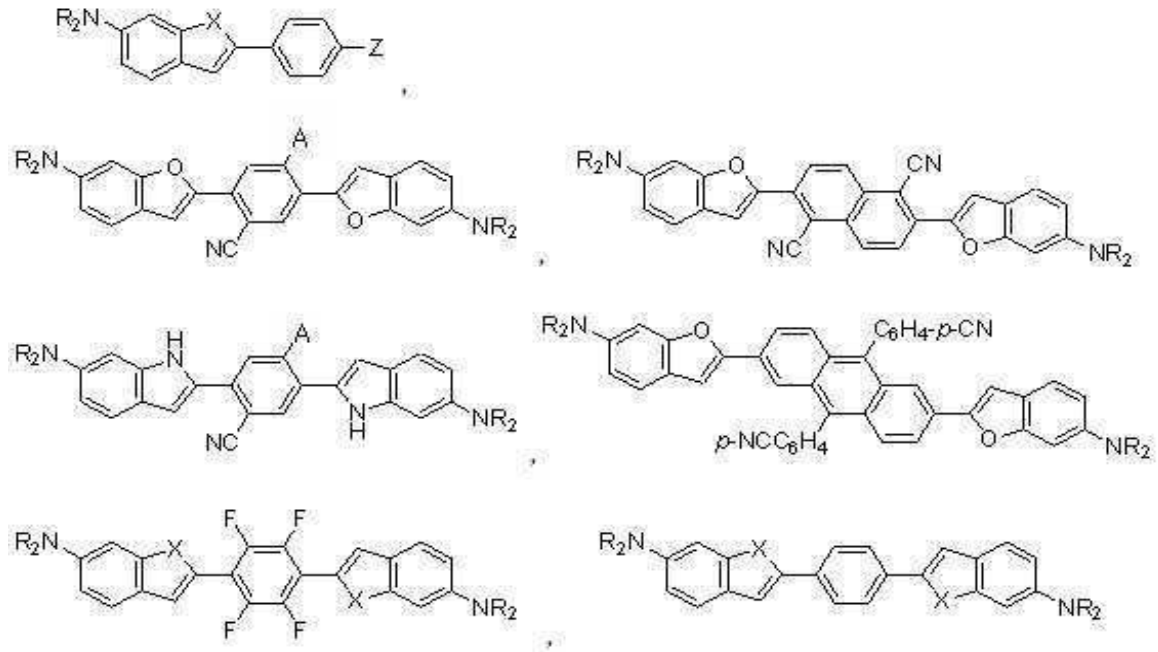


(2)

(상기 식 2에서, X는 O 또는 NH이고, R은 메틸, 데실, 페닐, 히드록시에틸 또는 메톡시카르보닐메틸이며, A₁ 내지 A₈는 각각 수소, 플루오라이드, 시아노, 메톡시카르보닐 또는 파라시아노페닐이고, Z는 -CN, -COR', -COOR'이며 상기 R'는 메틸 또는 데실임)

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 식 1의 화합물은 하기 식 3으로 표시되는 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 헤테로 고리를 포함하는 이광자 염료.

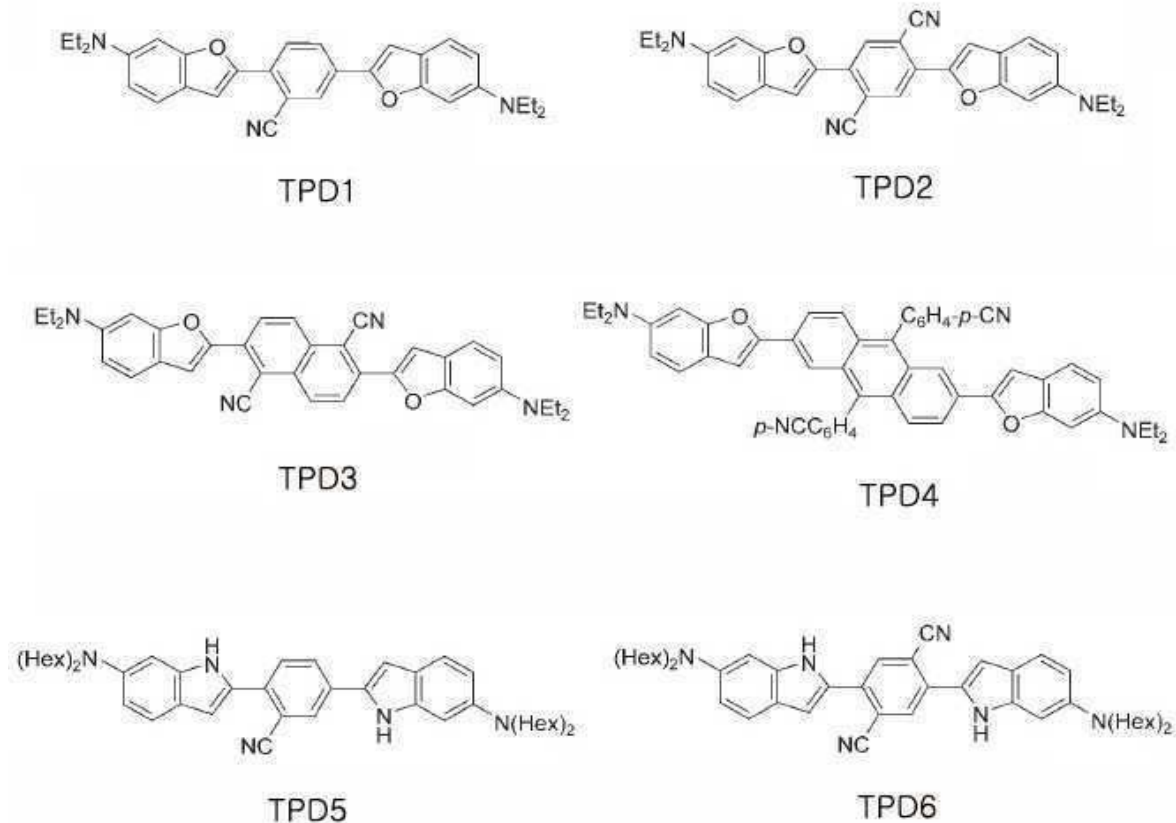


(3)

(상기 식 3에서, X는 O 또는 NH이고, R은 메틸, 데실, 페닐, 히드록시에틸 또는 메톡시카르보닐메틸이며, A는 수소, 플루오라이드, 시아노, 메톡시카르보닐 또는 파라시아노페닐이고, Z는 $-CN$, $-COR'$, $-COOR'$ 이며 상기 R'는 메틸 또는 데실임)

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 식 1의 화합물은 하기 식 4로 표시되는 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 헤테로 고리를 포함하는 이광자 염료.



(4)

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <3> 본 발명은 헤테로고리를 포함하는 이광자 염료(Two photon dye)에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 이광자효율 및 광안정성이 우수하여, 광전소자 또는 생체 영상(bio imaging) 등의 다양한 분야에 유용한 이광자 염료에 관한 것이다.
- <4> 1932년 Maria Gopper-Mayer(*Ann. Phys.* 9(1931) 273)은 두 개의 광자를 자발적으로 흡수하는 분자를 예측하였으나, 이러한 이광자 여기(two photon excitation)현상은 강한 레이저 광원이 개발되기 전까지는 오랫동안 실용화되어 있지 않았다. 이광자 여기란 강한 광원을 집중하는 것에 의해, 단위체적 및 단위 시간당의 광자 밀도가 충분히 높아지고 동일한 발광단에 2개의 광자가 동시에 흡수되는 경우에 일어난다, 이때 흡수되는 에너지는 2개의 광자의 에너지의 합이며, 이광자 여기의 가능성은 광자밀도의 제곱에 의존하고 따라서, 2개의 광자 흡수는 2차의 비선형(non-linear) 과정이다. 한편, 이러한 여기 상태는 바닥상태로 전이하며 밴드 갭 에너지에 해당하는 에너지를 형광으로 방출하게 되는데, 이를 이광자 형광(two photon fluorescence)이라 하며 상기 방출되는 광자의 에너지는 상기 조사 광원의 광자 에너지보다 당연히 크다. 이러한 이광자 여기에 의해 형광 발광을 수반하는 물질을 통상 이광자 염료라고 하는데, 이러한 이광자 염료는 물론 상기 밴드 갭 에너지에 해당하는 광자 에너지를 제공할 수 있는 광원에 의해서도 여기될 수 있고, 이를 1광자 여기라 한다. 이광자 여기에 의한 형광발광의 스펙트럼은 1광자 여기에 의한 형광 발광 스펙트럼과 동일한 스펙트럼 특성을 가진다.
- <5> 이러한 이광자 여기의 첫 번째 특징은 여기가 광조사점의 제한된 3차원 영역 근방에서만 일어나며, 따라서 상기 여기에 의한 형광 발광이 3차원 공간 편재화(localization)되기 때문에 배경 형광(background fluorescence)이 최소화될 수 있다는 것이고, 조사되는 빛의 파장과 발광형광의 파장이 서로 다르다는 것이 두 번째 특징이

된다. 특히, 상기 이광자 여기는 여기 체적(excitation volume)이 상당히 작기 때문에 작은 체적의 시료를 관찰하는데 적합하다.

<6> 한편, 상기에서 언급한 바와 같은 특징으로 인하여, 근적외선 영역의 빛을 조사함으로써 이광자 여기를 일으킬 수 있는 이광자 분광학(Two Photon Microscopy)은 생체 영상(bio imaging) 분야에 있어 많은 주목을 받고 있다. 그 이유는 근적외선을 조사하기 때문에 생체 분자에 대한 손상이 적어서 살아 있는 세포에 적용할 수 있으며, 근적외선의 투과 깊이(penetration depth)가 깊고, 세포 자발 형광(tissue auto-fluorescence)을 최소화할 수 있다는 것에 기인한다.

<7> 이러한 이광자 분광학에 사용되는 이광자 염료는 i) 근적외선 영역에서의 이광자 단면적(two photon cross section: δ_{TP})이 커야하고, ii) 물에 대한 적당한 용해도를 가질 것, ii) 광안정성(photostability)이 클 것 및 iv) 생물학적 기재에 대한 반응자리를 가질 것 등의 요건을 만족해야 한다. 최근의 연구에 의하면, 이광자 염료의 분자 설계를 최적화하는 것에 의하여 δ_{TP} 를 증가시키고 물에 대한 용해도를 향상시킬 수 있다는 보고가 있었지만, 용액 내 또는 생체 영상에 필요한 조건 하에서의 이광자 염료의 광안정성에 대해서는 언급된 바가 거의 없는 상태이다. 상기 광안정성은 특히, 생체 영상 분야에 적용시 중요한 인자가 되는데, 생체 영상을 위하여 이광자 염료를 사용하는 경우에 형광 수명(life time)이 짧다면 제대로 된 생체 영상을 얻기 힘들기 때문이다.

<8>

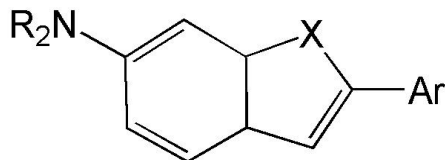
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<9> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이광자 단면적이 크고 광안정성이 우수한 이광자 염료를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<10> 본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 하기 화학식 1의 헥테로 고리를 포함하는 이광자 염료를 제공한다.

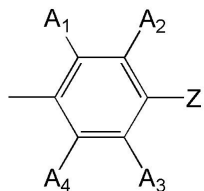
화학식 1



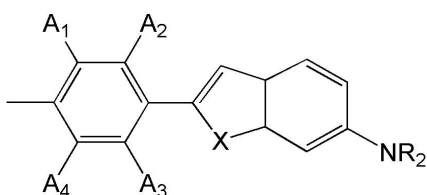
<11>

<12> (상기 식에서, X는 O 또는 NH이고, R은 메틸, 데실, 페닐, 히드록시에틸 또는 메톡시카르보닐메틸이며, Ar은 하기 화학식 2로 표시되는 군에서 선택된 어느 하나의 치환기임)

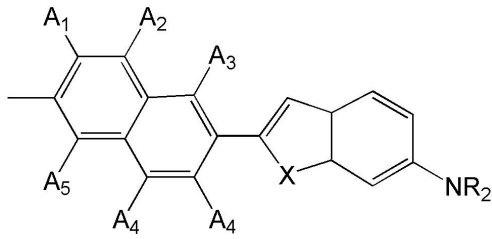
화학식 2



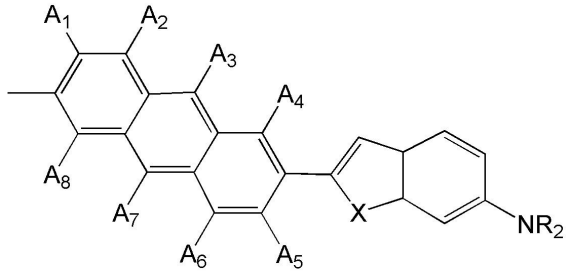
<14>



<15>



<16>



<17>

(2)

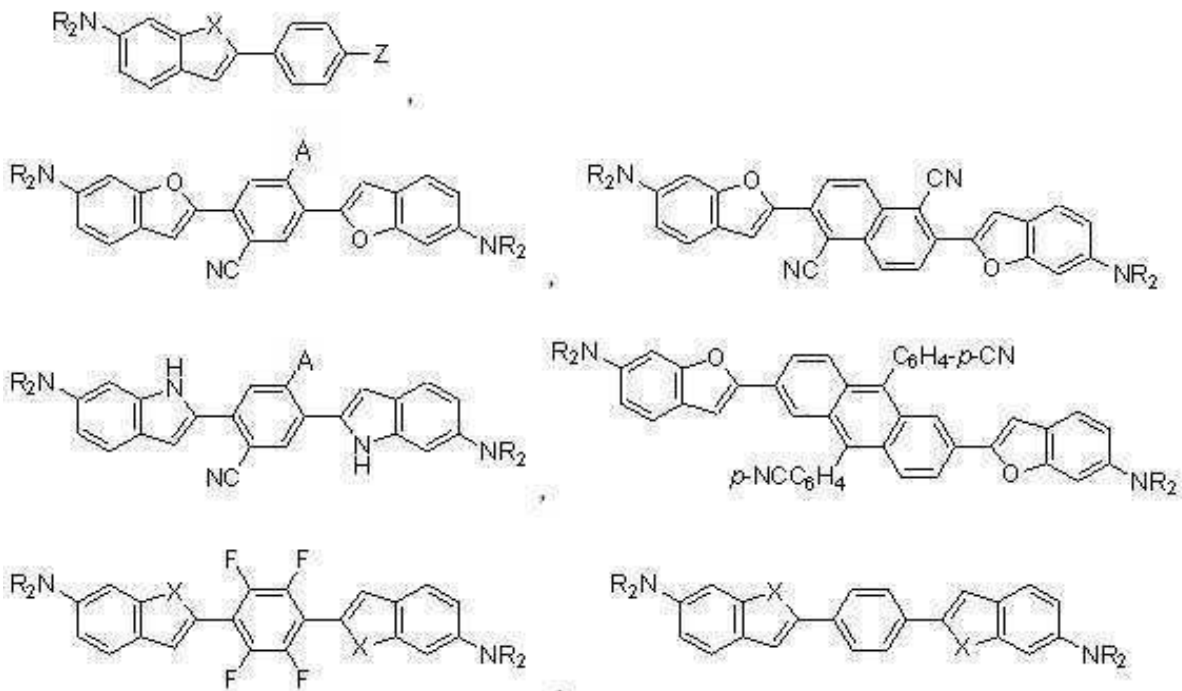
<18>

(상기 식 2에서, X는 O 또는 NH이고, R은 메틸, 데실, 페닐, 히드록시에틸 또는 메톡시카르보닐메틸이며, A₁ 내지 A₈은 각각 수소, 플루오라이드, 시아노, 메톡시카르보닐 또는 파라시아노페닐이고, Z는 -CN, -COR', -COOR'이며 상기 R'는 메틸 또는 데실임)

<19>

본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 헤테로 고리를 포함하는 이광자 염료일 수 있다.

화학식 3



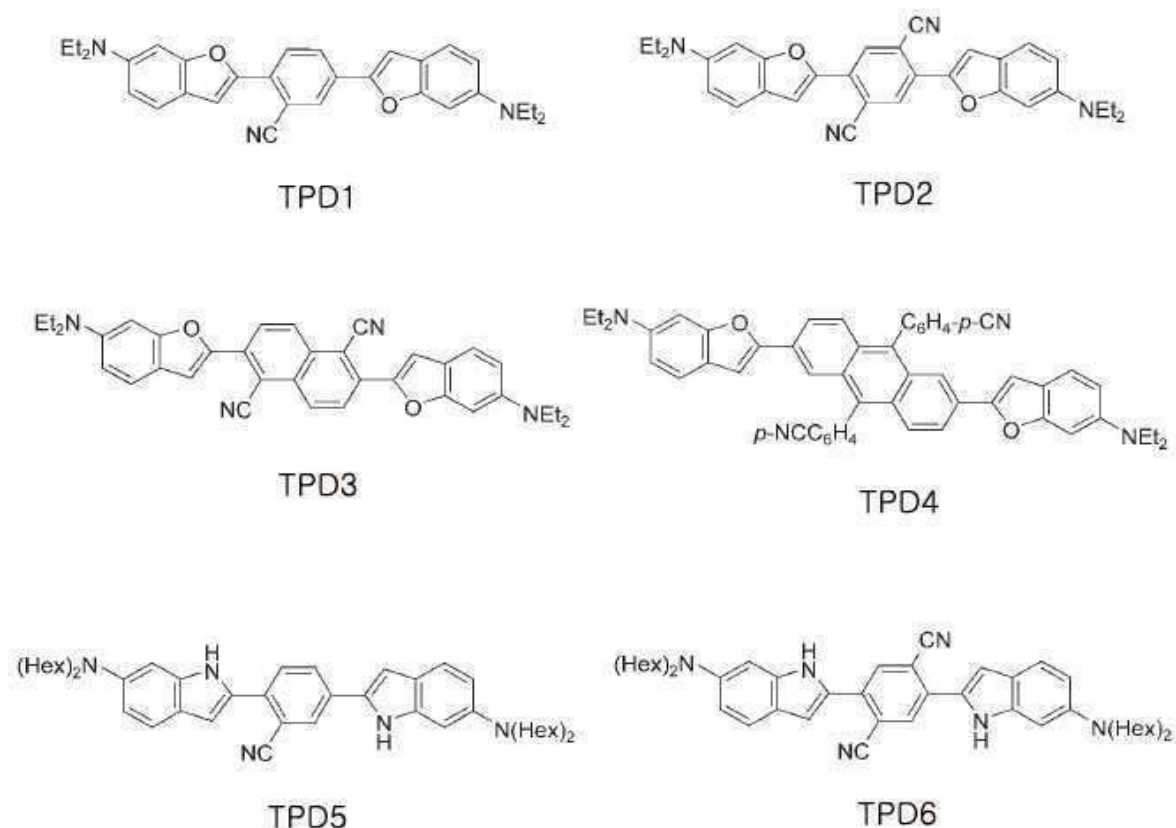
<20>

<21>

(상기 식 화학식 3에서, X는 O 또는 NH이고, R은 메틸, 데실, 페닐, 히드록시에틸 또는 메톡시카르보닐메틸이며, A는 수소, 플루오라이드, 시아노, 메톡시카르보닐 또는 파라시아노페닐이고, Z는 -CN, -COR', -COOR'이며 상기 R'는 메틸 또는 데실임)

<22> 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 헤테로 고리를 포함하는 이광자 염료일 수 있다.

화학식 4



<23>

<24> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

<25> 본 발명에 따른 헤테로 고리를 포함하는 이광자 염료는 주개-다리-주개(donor-bridge-donor) 형태의 사중극자(quadrupole) 분자이거나, 주개-다리-받개(donor-bridge-acceptor) 형태의 쌍극자(dipole) 분자이며, 다리 역할을 하는 π -센터와 주개가 C=C 결합을 통해 연결되어 있다. 종래의 이광자 염료는 상기 C=C 결합이 오픈 체인 상태이기 때문에 시스-트랜스의 광학이성현상을 겪게 되어 이광자 염료의 여기효율 및 광안정성이 열악해진다는 단점이 있었으나, 본 발명에 따른 이광자 염료의 경우에는 고리 내에 상기 C=C 결합을 포함시킴으로써 광학이성현상을 제거함으로써 여기효율 및 광안정성이 우수해진다는 것을 특징으로 한다.

<26> 본 발명에서, 중앙의 페닐, 나프틸 또는 안트릴 기는 π -센터로서, 다리 역할과 동시에 전자의 받개 역할을 하고, 좌우측의 벤젠링에 치환되어 있는 아미노기는 전자 주개로서의 역할을 하게 된다. 상기 주개와 받개를 연결하는 C=C 이중결합은 헤테로 고리에 포함되어 있는데, 상기 헤테로 고리는 공액 다리(conjugation bridge)의 역할을 함과 동시에 헤테로 원자는 주개로서의 역할도 하게 된다.

<27> 또한, 본 발명에 따른 헤테로 고리를 포함하는 이광자 염료는 평면성(planarity)이 증가되기 때문에 전하의 전이량이 더욱 증가하게 된다.

<28> 본 발명에서 광안정성은 giant unilamella vesicle(GUV)를 이용한 새로운 방법을 도입하여 측정하였는데, 이는 상기 GUV가 생체막에 대한 우수한 모델이 될 수 있으며, 본 발명에 따른 이광자 염료가 상기 GUV의 막에 평행한 방향으로 배열되기 때문에 조사되는 빛이 이광자 염료의 동일한 부위에 연속적으로 조사될 수 있어서, 광안정성을 정확하게 측정할 수 있다.

<29> 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

<30> 실시예 1

<31> 1,4-비스(브로모메틸)-2-시아노 벤젠(0.47 g, 1.6 mmol), 4-(디에틸아미노)살리실알데히드(0.63g, 3.3 mmol), K₂CO₃(1.4 g, 9.8 mmol) 및 Bu₄NHSO₄(0.17 g, 0.49 mmol)로 된 혼합물을 125℃에서 8시간 동안 DMF(30ml)에서 교반하였다. 상기 혼합물을 물로 희석하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 다음으로 유기용매를 증발시키고 헥산:에틸아세테이트=3:1인 용매를 사용하여 실리카 겔 컬럼으로 생성물을 정제하였다. 상기 생성물은 에틸아세테이트/메탄올을 이용하여 재결정함으로써 노란색 고체(0.34g, 수율:42%)의 헤테로 고리가 포함된 이광자 염료를 제조하였다.

<32> M.p. 143℃;

<33> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=8.08 (s, 1H), 8.02 (d, J=9.0 Hz, 1H), 7.93 (d, J=9.0 Hz, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.42 (d, J=9.0 Hz, 1H), 7.38 (d, J=9.0 Hz, 1H), 6.97 (s, 1H), 6.80 (s, 1H), 6.78 (s, 1H), 6.71(d, J=9.0 Hz, 1H), 6.69 (d, J=9.0 Hz, 1H), 3.43 (q, J=7.0 Hz, 8H), 1.22 ppm (t, J=7.5 Hz, 12H)

<34> 실시예 2

<35> 1,4-비스(브로모메틸)-2-시아노 벤젠 대신에 1,4-비스(브로모메틸)-2,5-디시아노 벤젠을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 헤테로 고리가 포함된 이광자 염료를 제조하였다. 생성물은 검붉은색 고체(수율:48%)로서 에틸아세테이트/페트롤리움 에테르를 이용하여 재결정하였다.

<36> M.p. 300℃ 이상;

<37> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=8.29 (s, 2H), 7.69 (s, 2H), 7.43 (d, J=9.0 Hz, 2H), 6.76 (s, 2H), 6.71 (d, J=9.0 Hz, 2H), 3.43 (q, J=7.0 Hz, 8H), 1.23 ppm (t, J=7.5 Hz, 12H)

<38> 실시예 3

<39> 3-(1) 2,6-비스(브로모메틸)-1,5-디시아노나프탈렌(2,6-Bis(bromomethyl)-1,5-dicyanonaphthalene)의 제조

<40> 벤젠(300mL)에 1,5-디시아노-2,6-디메틸나프탈렌(1,5-dicyano-2,6-dimethylnaphthalene) (10 g, 76 mmol)을 함유한 용액에 NBS(30g, 0.17mol)와 벤조일 퍼록사이드(0.40g, 1.7mmol)를 첨가하였다. 2시간 동안 상기 혼합물을 환류 조건하에서 격렬하게 교반하였다. 다음으로, 통상적인 워크업(work-up)후에 헥산:메틸렌 클로라이드=1:1인 용액을 사용하여 실리카 겔 컬럼으로 정제하였다. 다음으로, 클로로포름을 사용하여 재결정함으로써 흰색 결정(13 g, 수율:61%)을 얻었다.

<41> M.p. 257 ℃;

<42> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=8.47 (d, J=9.0 Hz, 2H), 7.86 (d, J=9.0 Hz, 2H), 4.84 ppm (s, 4H)

<43> 3-(2) 이광자 염료의 제조

<44> 1,4-비스(브로모메틸)-2-시아노 벤젠 대신에 상기에서 제조된 2,6-비스(브로모메틸)-1,5-디시아노나프탈렌을 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 헤테로 고리가 포함된 이광자 염료(수율:45%)를 제조하였다.

<45> M.p. 300 ℃ 이상;

<46> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=8.48 (d, J=9.0 Hz, 2H), 8.27 (d, J=9.0 Hz, 2H), 7.82 (s, 2H), 7.48 (d, J=9.0 Hz, 2H), 6.81 (s, 2H), 6.75 (d, J=9.0 Hz, 2H), 3.46 (q, J=7.0 Hz, 8H), 1.24 ppm (t, J=7.5 Hz, 12H)

<47> 실시예 4

<48> 2,6-비스(브로모메틸)-1,5-디시아노나프탈렌 대신에 9,10-비스(p-시아노페닐)-2,6-비스(브로모메틸)안트라센을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 헤테로 고리가 포함된 이광자 염료(수율:34%)를 제조하였다.

<49> M.p. 300 ℃ 이상;

- <50> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ =8.01 (d, J =9.0 Hz, 4 H), 7.87 (s, 2H), 7.72 (d, J =9.0 Hz, 2H), 7.69 (d, J =9.0 Hz, 4H), 7.51 (d, J =9.0 Hz, 2H), 7.35 (d, J =9.0 Hz, 2H), 6.92 (s, 2H), 6.74 (s, 2H), 6.68 (d, J =9.0 Hz, 2H), 3.42 (q, J =7.0 Hz, 8H), 1.21 ppm (t, J =7.5 Hz, 12H)
- <51> 실시예 5
- <52> 5-(1) 2-시아노-1,4-비스[(2'-니트로-4'디헥실아미노)스티릴]벤젠(2-Cyano-1,4-bis[(2'-nitro-4'-dihexylamino)styryl]benzene)의 제조
- <53> NaOtBu (1.6 g, 16 mmol)를 0℃, 질소분위기에서 1,4-비스[(디에톡시포스포릴)메틸]-2-시아노벤젠(1,4-bis[(diethoxyphosphoryl)methyl]-2-cyanobenzene) (3.0 g, 7.4 mmol)를 함유하는 THF(80mL) 용액에 첨가하였다. 상기 용액에 4-디헥실아미노-2-니트로벤잘데히드(4-dihexylamino-2-nitrobenzaldehyde) (5.0 g, 15 mmol)를 첨가하고, 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응을 중지하기 위하여 물을 첨가하고, 에틸아세테이트로 추출한 후, 브린(brine)으로 세척하였다. 다음으로 MgSO_4 로 유기층을 건조하고 진공하에서 용매를 제거하여 생성물(4.8g, 수율: 84%)을 얻었다.
- <54> M.p. 110 ℃;
- <55> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ =7.77 (d, J =9.0 Hz, 1H), 7.69 (d, J =9.0 Hz, 1H), 7.68 (s, 1 H), 7.64 (d, J =9.0 Hz, 1H), 7.57 (d, J =9.0 Hz, 1 H), 7.52 (d, J =18.0 Hz, 1H), 7.32 (d, J =18.0 Hz, 1 H), 7.27 (d, J =18.0 Hz, 1H), 7.11 (s, 1 H), 7.10 (s, 1H), 6.85 (d, J =9.0 Hz, 1H), 6.84 (d, J =18.0 Hz, 1 H), 6.81 (d, J =9.0 Hz, 1H), 3.31 (t, J =7.0 Hz, 8 H), 1.60 (m, J =7.0 Hz, 8 H), 1.35 (m, 24 H), 0.91 ppm (t, J =7.5 Hz, 12H)
- <56> 5-(2) 헤테로 고리가 포함된 이광자 염료의 제조
- <57> $\text{P}(\text{OEt})_3$ (10 mL)에, 상기에서 제조된 2-시아노-1,4-비스[(2'-니트로-4'디헥실아미노)스티릴]벤젠(0.70 g, 0.92 mmol)를 가한 용액을 질소분위기에서 하룻밤 동안 환류하며 가열하였다. 용매는 진공에서(vacuo) 제거되고 헥산:에틸아세테이트=8:1인 용매를 사용하여 실리카 겔 컬럼으로 정제하여 헤테로 고리가 포함된 이광자 염료(0.24g, 수율:37%)를 얻었다.
- <58> M.p. 42 ℃;
- <59> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ =8.66 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.73 (s, 2H), 7.46 (d, J =9.0 Hz, 1H), 7.44 (d, J =9.0 Hz, 1H), 7.04(s, 1H), 6.76 (s, 1H), 6.66 (m, 4H), 3.31 (t, J =7.0 Hz, 8H), 1.62 (m, J =7.0 Hz, 8H), 1.33 (m, 24H), 0.90 ppm (t, J =7.5 Hz, 12H)
- <60> 실시예 6
- <61> 2-시아노-1,4-비스[(2'-니트로-4'디헥실아미노)스티릴]벤젠 대신에 2,5-디시아노-1,4-비스[(2'-니트로-4'디헥실아미노)스티릴]벤젠(2,5-dicyano-1,4-bis[(2'-nitro-4'-dihexylamino)styryl]benzene)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 헤테로 고리가 포함된 이광자 염료(수율:24%)를 제조하였다.
- <62> M.p. 208 ℃;
- <63> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ =8.57 (s, 2H), 7.95 (s, 2H), 7.45 (d, J =9.0 Hz, 2H), 7.08 (s, 2H), 6.68 (d, J =9.0 Hz, 2H), 6.55 (s, 2H), 3.34 (t, J =7.0 Hz, 8H), 1.60 (m, J =7.0 Hz, 8H), 1.35 (m, 24H), 0.91 ppm (t, J =7.5 Hz, 12H)
- <64> 비교예 1
- <65> B. Strehmel et al의 논문(*ChemPhysChem* 2003, 4, 249 .259)에 개시되어 있는 방법에 따라, 2-시아노-1,4-비스(p-디에틸아미노스티릴)벤젠((2-Cyano-1,4-bis(p-diethylaminostyryl)benzene)을 제조하였다.
- <66> 비교예 2
- <67> S. J. K. Pond et al의 논문(*J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 11470 . 11480)에 개시되어 있는 방법에 따라, 2,5-

디시아노-1,4-비스(p-디에틸아미노스티릴)벤젠 (2,5-dicyano-1,4-bis(p-diethylaminostyryl)benzene, 비교예 3)을 제조하였다.

<68> 비교예 3

<69> B. R. Cho et al의 논문(*Chem. Commun.* 2003, 2618 . 2619.)에 개시되어 있는 방법에 따라, 9,10-비스(p-시아노페닐)-2,6-비스(p-디히exyl아미노스티릴)벤젠 (10-bis(p-cyanophenyl)-2,6-bis(p-dihexylaminostyryl)을 제조하였다.

<70> 시험예 1

<71> 광학특성 테스트

<72> 흡수 스펙트럼은 다이오드 어레이 스펙트로미터(Hewlett.Packard사 제조, 8453)을 이용하여 측정하였고, 형광 스펙트럼은 루미네선스 스펙트로미터(Amico사 제조, Bowman series 2)를 이용하여 측정하였다. 한편, 형광 양자효율은 플루오레신(fluorescein) 및 로다민 B(rhodamine B)를 레퍼런스로 이용하여 측정하였으며, 형광 수명은 펨토초 레이저 시스템(femto second laser system, Verdi/Mira 900, Coherent Radiation, Palo Alto, CA)을 사용하여 time-correlated single photon counting (TCSPC) 법을 이용하여 측정하였으며, 톨루엔 하에서 측정된 각각의 결과를 도 1에 도시하였다. 한편, GUV의 형광 스펙트럼 및 형광 수명은 버퍼용액(pH 7.0) 내의 GUV를 이용하여 측정하였다.

<73> 시험예 2

<74> 이광자 단면적의 측정

<75> 이광자 단면적은 하기 수학적 식 1에 의해 측정하였다.

수학적 식 1

$$\delta = \frac{S_s \Phi_r \phi_r c_r}{S_r \Phi_s \phi_s c_s} \delta_r$$

<76>

<77> 상기 식에서 하첨자인 s와 r은 샘플과 레퍼런스 분자를 의미하며, CCD 디텍터에 의해 수집된 시그널의 강도를 S로 표시하고, 형광 양자효율을 Φ 로 표시하였으며 ϕ 는 실험장비의 전체 형광 수집효율을 의미한다. 용액 내 분자의 수밀도(number density)는 c로 표시하였다. δ_r 은 레퍼런스 분자의 이광자 단면적을 의미한다. 각각의 샘플들은 5.0×10^{-6} M 농도로 톨루엔에 용해시키고, 740~1050nm 범위에서 이광자 여기 형광의 강도를 측정하고 그 결과를 표 1에 도시하였다.

<78> 시험예 3

<79> 광안정성의 측정

<80> 용매는 톨루엔이었으며, 광안정성은 모드-락(mode-locked) 티타늄/사파이어 레이저에 의해 여기된 DM IRE2 Microscope(Leica사 제조)를 이용하여 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 도시하였다.

표 1

<81>	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}^{fl}$	Φ	τ	$\lambda_{\max}^{(2)}$	$\delta_{\max}$	$t_{1/2}$
실시예 1	464	498	0.95	1.63	780	700	280
비교예 1	426	483	0.52	0.65	740	260	100
실시예 2	527	584	0.41	2.92	880	1510	200

비교예 2	490	536	0.69	1.39	830	1750	110
실시예 5	463	520	0.52	2.14	800	690	240
실시예 6	538	624	0.07	2.19	900	1810	-
실시예 3	532	579	0.42	2.44	900	1370	180
실시예 4	509	581	0.38	2.52	880	2150	-
비교예 3	488	535	0.64	2.39	840	1570	-

<82> 상기에서, $\lambda_{\max}$ 는 일광자 최대 흡수 스펙트럼(nm)이고, $\lambda_{\max}^{f1}$ 는 일광자 최대 발광 스펙트럼(nm)이며, ϕ 는 형광 양자 효율이고, τ 는 형광 수명(ns)이며, $\lambda_{\max}^{(2)}$ 는 이광자 여기 스펙트럼(nm)이고, $\delta_{\max}$ 는 광자당 $10^{-50} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 의 이광자 흡수도 피크이며(GM) $t_{1/2}$ 은 small GUV의 이광자 여기 형광 붕괴(decay) 반감수명(half-life)(TPEF)이다.

<83> 상기 표 1과 도 1에서 알 수 있는 바와 같이 본 발명의 실시예에 따른 이광자 염료의 경우가 $\lambda_{\max}$ 및 $\lambda_{\max}^{f1}$ 가 비교예의 그것보다 크며, 양자효율도 비교적 높을 뿐만 아니라 수명도 길고 특히 반감수명이 매우 길기 때문에 광안정성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 따라서, 광전소자 또는 생체 영상 등의 다양한 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

<84>

발명의 효과

<85> 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 이광자 염료는 이광자 단면적 및 형광 양자효율이 크고 광안정성이 우수하기 때문에, 광전소자 또는 생체 영상 등의 다양한 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

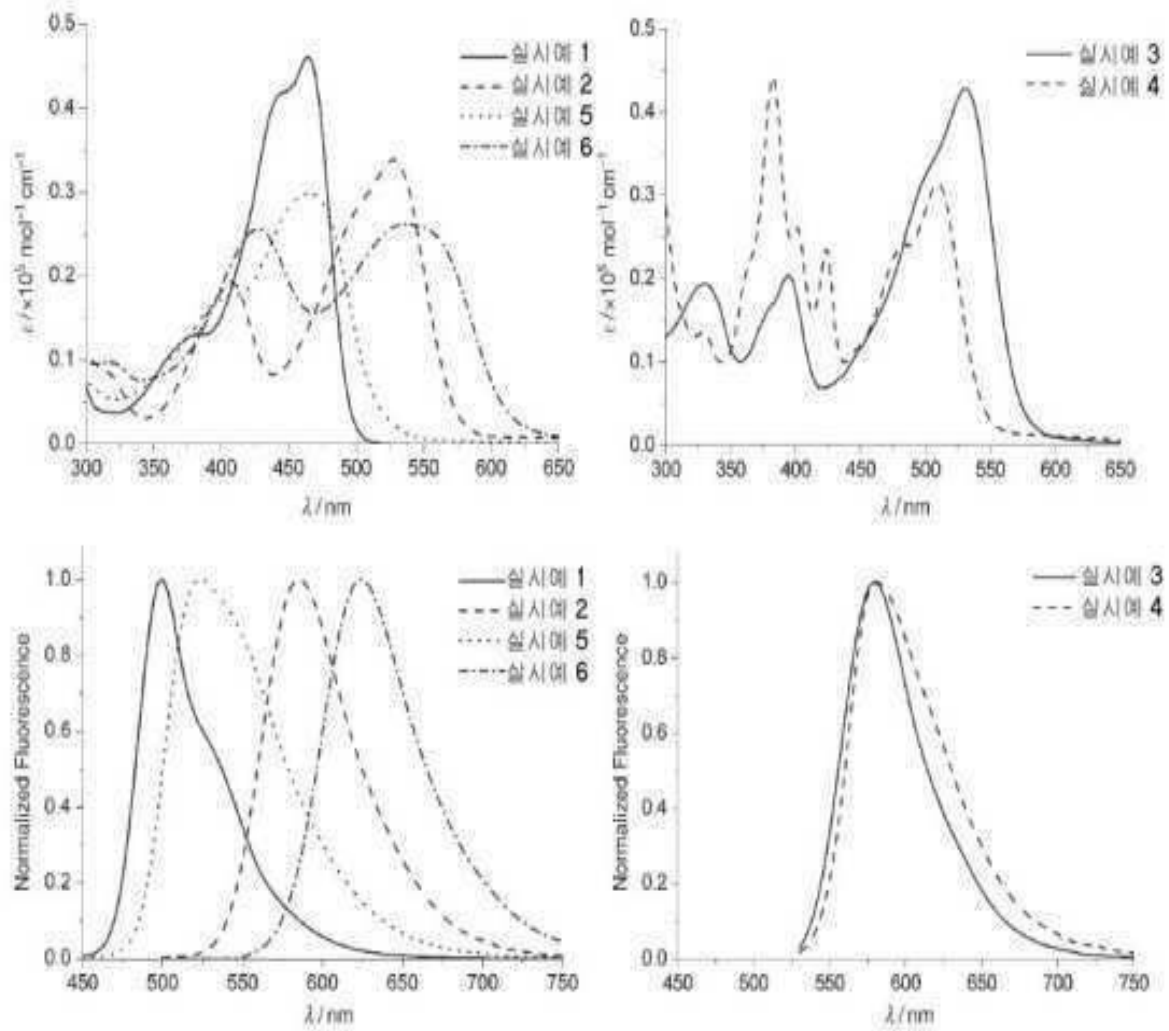
도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명의 실시예에 대한 몰흡광도와 정규화(nomalized) 형광 스펙트럼이다.

<2> 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 이광자 염료의 이광자 여기 스펙트럼이다.

도면

도면1



도면2

