



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0082398
(43) 공개일자 2014년07월02일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 403/14 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-0152322</p> <p>(22) 출원일자 2012년12월24일
심사청구일자 2012년12월24일</p> | <p>(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)</p> <p>(72) 발명자
손영아
대전 유성구 대학로 99, 유기소재 섬유시스템공학과 (궁동, 충남대학교)</p> <p>리샤오첸
대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교</p> <p>(74) 대리인
특허법인한벗</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 5 항

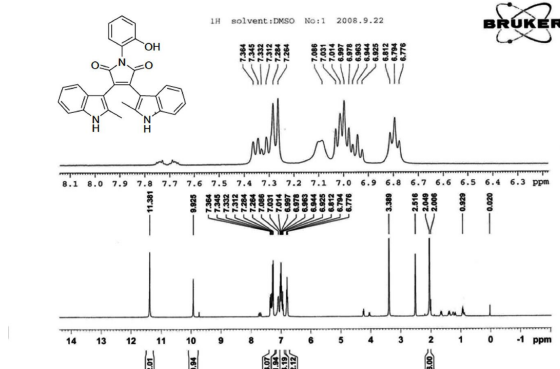
(54) 발명의 명칭 비스인돌일말레이미드계 화합물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 토글-스위칭 가능한(toggle-switchable) 형광성을 갖는 비스인돌일말레이미드계 화합물 및 이의 제조 방법에 대한 것이다.

상기 비스인돌일말레이미드계 화합물은 아릴기에 도입되는 치환기 종류 및 상기 치환기의 도입 위치를 조절함으로써 형광의 on-off를 제어할 수 있다.

대표도

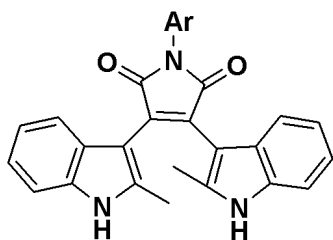


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 비스인돌일말레이미드계 화합물:

[화학식 1]

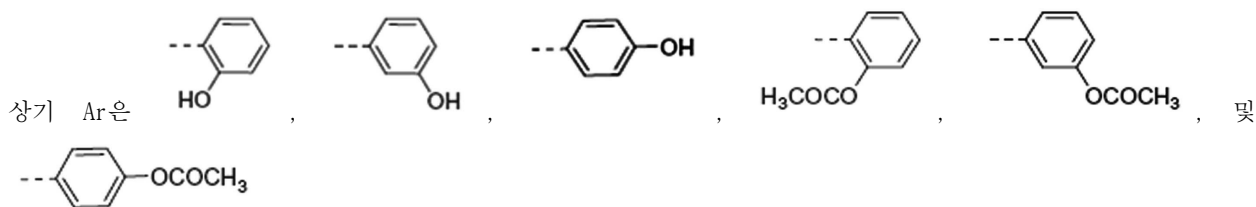


(상기 화학식 1에서,

상기 Ar은 히드록시기로 치환된 C₆~C₈의 아릴기, C₁~C₆의 알킬에스테르기로 치환된 C₆~C₈의 아릴기, 또는 C₆~C₈의 아릴에스테르기로 치환된 C₆~C₈의 아릴기임)

청구항 2

제1항에 있어서,

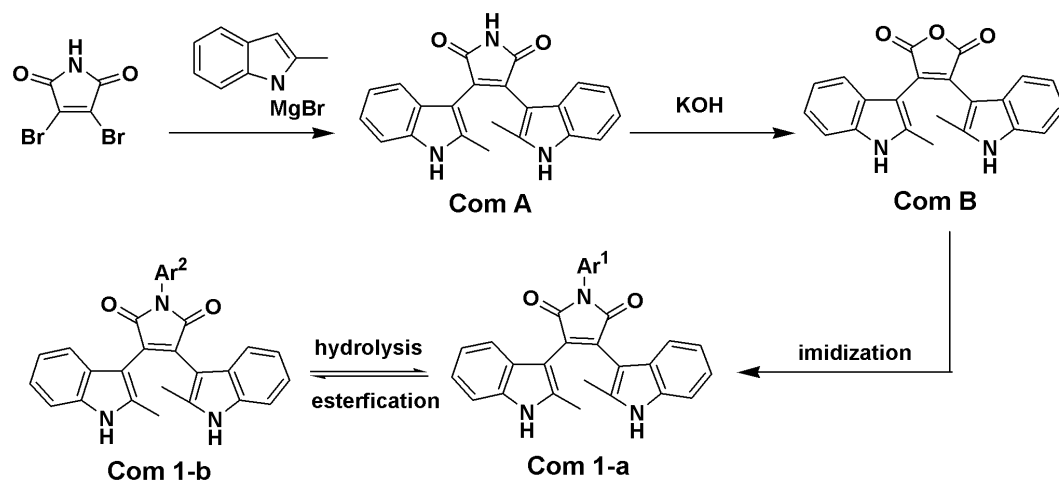


로 이루어진 군에서 선택되는 것이 특징인 비스인돌일말레이미드계 화합물.

청구항 3

하기 반응식 1에 의해 제조되는 비스인돌일말레이미드계 화합물의 제조방법.

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서,

Ar¹은 히드록시기로 치환된 C₆~C₈의 아릴기이고,

Ar^2 는 $C_1\sim C_6$ 의 알킬에스테르기로 치환된 $C_6\sim C_8$ 의 아릴기, 또는 $C_6\sim C_8$ 의 아릴에스테르기로 치환된 $C_6\sim C_8$ 의 아릴기임).

청구항 4

제1항에 기재된 비스인돌일말레이미드계 화합물을 포함하는 화학센서.

청구항 5

제1항에 기재된 비스인돌일말레이미드계 화합물을 포함하는 유기발광소자.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 토글-스위칭 가능한(toggle-switchable) 형광성을 갖는 비스인돌일말레이미드계 화합물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 센서, 스위치, 논리 게이트(logic gates), 분자 기계(miolecular machines) 등과 같은 장치로 사용되는 저분자에 대한 디자인이 빠르게 발전되고 있다. 다양한 거동을 가진 저분자 소자의 다양한 형태 이외, 분자인식현상(molecular recognition event)을 해석하기 위해 형광 신호를 활용하는 분자 소자에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0003] 비스인돌일말레이미드(bisindolylmaleimide, BIM)는 스트렙토마이세트(Streptomyces)로부터 분리된 생물학적 활성 대사산물의 서브유닛(subunit)으로 알려져 있다. 이 화합물 중에서 아크리아루빈(arcyriarubin)은 가장 단순한 형태로, 점균류(slimemold, Myxomycetes)에서 얻은 안료류에 속한다. BIM 유도체에 대한 연구는 억제제적 분야 및 합성 방법에 집중되어 있다. 이러한 BIM 유도체 중 일부는 단백질 키나제 K의 선택적 억제제(selective inhibitors of Protein Kinase K)로 사용되고 있고, 이는 자기 면역 질환, 특히 당뇨 및 암의 새로운 잠재적 치료법으로 알려져 있다. 한편, 광 응용(photonics application) 분야에서 BIM계 화합물을 적색 인광 물질로 사용하는 것에 대한 연구도 일부 진행되고 있다. 또, BIM 서브유닛은 헥사트리엔 프레임워크(hexatriene framework), 즉 가역적인 6π -고리화반응 구조를 갖고 있기 때문에, 포토크로믹재료(photochromic materials)로 널리 사용되고 있다.

[0004] 한편, 말레이미드(maleimide)는 전자-결핍 헤테로고리(electron-deficient heterocyclic ring) 화합물로서, n-형 유기 반도체 물질 및 형광 탐침(fluorescent probe)에 사용되는 것으로 알려진 프탈이미드(phthalimide), 나프탈이미드(naphthalimide) 등과 같은 화합물과 유사한 구조를 갖고 있다. 대개 아릴 또는 아릴아민이 치환된 3,4-디아릴말레이미드는 용액 및 고체 상태에서 강하게 발광한다. 3,4-디아릴-치환된 말레이미드 유도체의 형광 에너지 및 강도는 전자-주기(electron-donating) 및 전자-끌기(electron-withdrawing) 아릴 치환체의 종류에 따라 변한다.

[0005] BIM은 3,4-디아릴 치환된 말레이미드 유도체의 대표적인 예이다. 인돌 π -컨쥬게이션의 확장으로 인해 최대 파장 및 큰 스토크 시프트(Stokes shifts)를 갖는 형광 발광이 오랜 시간 동안 방출될 수 있다. BIM 유도체는 인접한 인돌기로 인해 입체 장애가 발생되어 비평면 형태가 될 뿐만 아니라, 무정형 필름의 형태로 쉽게 유도될 수 있다.

[0006] 유기 발광 다이오드를 제조함에 있어 우수한 열적 안정성 및 가역적 산화반응과 같은 특성이 요구되고 있다. 최근 BIM 유도체가 도핑된 박막 트랜지스터의 경우, 전하이동 및 열적 안정성이 효과적으로 향상되었다. 이에, 화학센서, 유기 발광 다이오드 등에 BIM 유도체를 이용하기 위해, 새로운 BIM 유도체의 개발이 필요하다.

발명의 내용

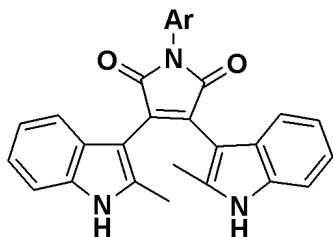
해결하려는 과제

[0007] 본 발명자들은 가역적인 에스테르화반응 및 가수분해반응에 따라 형광 토글-스위칭이 가능한 BIM 유도체 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 비스인돌일말레이미드계 화합물, 및 상기 비스인돌일말레이미드계 화합물의 제조방법을 제공한다.

화학식 1



[0009]

[0010] 상기 화학식 1에서,

[0011] 상기 Ar은 히드록시기로 치환된 C₆~C₈의 아릴기, C₁~C₆의 알킬에스테르기로 치환된 C₆~C₈의 아릴기, 또는 C₆~C₈의 아릴에스테르기로 치환된 C₆~C₈의 아릴기이다.

[0012] 또, 전술한 비스인돌일말레이미드계 화합물을 포함하는 화학센서를 제공한다.

[0013] 또한, 전술한 비스인돌일말레이미드계 화합물을 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 화학식 1의 비스인돌일말레이미드계 화합물은 아릴기에 도입되는 치환기의 종류 및 상기 치환기의 도입 위치를 조절함으로써, 형광 토글-스위칭(즉, on-off 형광 스위칭)을 제어할 수 있기 때문에, 화학센서의 형광탐침 또는 유기발광소자에 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1 내지 3은 각각 실시예 1에서 합성된 화합물 1의 ¹H-NMR 그래프, ¹³C-NMR 그래프 및 Mass 그래프이다.

도 4 내지 6은 각각 실시예 1에서 합성된 화합물 4의 ¹H-NMR 그래프, ¹³C-NMR 그래프 및 Mass 그래프이다.

도 7 내지 9는 각각 실시예 2에서 합성된 화합물 2의 ¹H-NMR 그래프, ¹³C-NMR 그래프 및 Mass 그래프이다.

도 10 내지 12는 각각 실시예 2에서 합성된 화합물 5의 ¹H-NMR 그래프, ¹³C-NMR 그래프 및 Mass 그래프이다.

도 13 내지 15는 각각 실시예 3에서 합성된 화합물 3의 ¹H-NMR 그래프, ¹³C-NMR 그래프 및 Mass 그래프이다.

도 16 내지 18은 각각 실시예 3에서 합성된 화합물 6의 ¹H-NMR 그래프, ¹³C-NMR 그래프 및 Mass 그래프이다.

도 19는 실시예 1 내지 3에서 각각 합성된 화합물 1 내지 6 (1.0 X 10⁻⁵ M)에 대한 흡광 스펙트럼 그래프이다.

도 20은 실시예 1 내지 3에서 각각 합성된 화합물 1 내지 6 (1.0 X 10⁻⁵ M)의 형광 발광 스펙트럼 그래프와, UV (365 nm) 램프하에서 화합물 1 내지 6의 형광을 나타낸 사진이다.

도 21은 실시예 1 내지 3에서 각각 합성된 화합물 1 내지 6의 대표적인 HOMO 다이어그램(Highest Occupied Molecular Orbital diagram)을 나타낸 것이다.

도 22는 실시예 1 내지 3에서 각각 합성된 화합물 1 내지 6의 대표적인 LUMO 다이어그램(Lowest Unoccupied Molecular Orbital diagram)을 나타낸 것이다(R = 히드록시기 또는 에스테르기).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

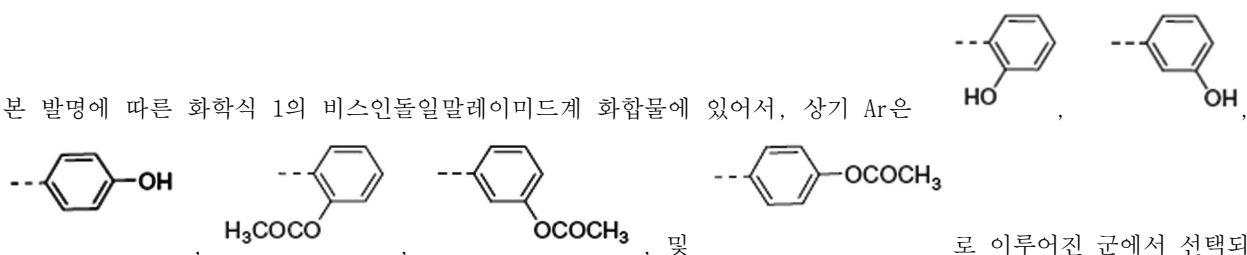
[0017] 본 발명에 따른 비스인돌일말레이미드계 화합물(bisindolylmaleimide-based compound)은 말레이미드 모이어티(maleimide moiety)에 두 개의 인돌 모이어티가 결합되어 기본 골격을 이루며, 상기 말레이미드 모이어티의 질소 원자에 히드록시기로 치환된 아릴기 또는 에스테르기로 치환된 아릴기가 결합되어 있는 화합물로서, 상기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다. 이러한 화학식 1의 비스인돌일말레이미드계 화합물은 상기 아릴기에 도입되는 치환기 종류 및 상기 치환기의 도입 위치를 조절함으로써, 형광 토글-스위칭(즉, on-off 형광 스위칭)을 제어할 수 있기 때문에, 화학센서의 형광탐침, 유기발광소자 등에 활용될 수 있다.

[0018] 상기 화학식 1로 표시되는 비스인돌일말레이미드계 화합물은 말레이미드 모이어티의 질소 원자에 히드록시기로 치환된 아릴기 또는 에스테르기로 치환된 아릴기가 결합되어 있다. 상기 화학식 1의 화합물은 상기 말레이미드 모이어티에 히드록시기로 치환된 아릴기가 결합되어 있느냐, 또는 에스테르기로 치환된 아릴기가 결합되어 있느냐에 따라 형광이 소광 또는 발광한다. 즉, 상기 화합물의 형광 on-off은 상기 아릴기에 도입되는 치환기 종류 (-OH, -COOCH₃)에 따라 조절될 수 있다.

[0019] 구체적으로, 상기 화합물에 히드록시기로 치환된 아릴기가 도입되어 있는 경우, 상기 화합물의 형광은 소광되고, 상기 화합물에 에스테르기로 치환된 아릴기가 도입되어 있는 경우, 상기 화합물의 형광은 발광된다. 다만, 상기 아릴기의 히드록시기는 아세트산 무수물(acetic anhydride) 등과 같은 산 물질과의 에스테르화반응에 의해 가역적으로 에스테르기로 전환될 수 있고, 또한 상기 아릴기의 에스테르기도 가수분해반응에 의해 가역적으로 히드록시기로 전환될 수 있다. 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 가역적인 에스테르화반응 또는 가수분해반응에 따라 히드록시기 또는 에스테르기를 포함하며, 이에 따라 상기 화합물은 on-off 형광 스위칭될 수 있다. 나아가, 상기 화합물에 도입되는 치환기 종류를 가역적인 에스테르화반응 또는 가수분해반응에 의해서 조절함으로써, 형광 토글-스위칭이 제어될 수 있기 때문에, 상기 화합물을 화학센서의 형광탐침, 유기발광소자 등에 활용할 수 있다.

[0020] 다만, 상기 화학식 1의 화합물은 상기 아릴기에 도입되는 치환기(-OH, -COOCH₃)의 위치에 따라 형광이 on 상태 또는 off 상태일 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 1의 화합물은 히드록시기로 치환된 아릴기 또는 에스테르기로 치환된 아릴기를 포함한다. 상기 치환기는 아릴기(예컨대, 페닐기)의 ortho-, meta- 또는 para- 부위에 결합될 수 있다. 이때, 상기 치환기가 아릴기의 어느 부위에 결합하느냐에 따라 상기 화합물의 형광이 on 상태가 되거나 또는 형광이 off 상태가 될 수 있다. 구체적으로, 상기 치환기가 아릴기의 meta- 부위에 도입될 경우, 상기 화학식 1의 화합물은 치환기의 종류와 관계 없이 항상 형광이 발광 상태이다. 반면, 상기 치환기가 아릴기의 ortho- 또는 para- 위치에 도입될 경우, 상기 화학식 1의 화합물은 전술한 바와 같이 치환기의 종류에 따라 형광의 on-off가 결정된다. 즉, 상기 치환기가 히드록시기일 경우, 상기 화학식 1의 화합물은 형광이 소광되고, 상기 치환기가 에스테르기일 경우, 상기 화학식 1의 화합물은 형광이 발광된다. 이와 같이, 상기 화학식 1의 화합물을 디자인하여 합성할 경우, 아릴기에 도입되는 치환기의 종류와 상기 치환기의 도입 위치를 조절하여 형광의 on-off를 제어할 수 있다.

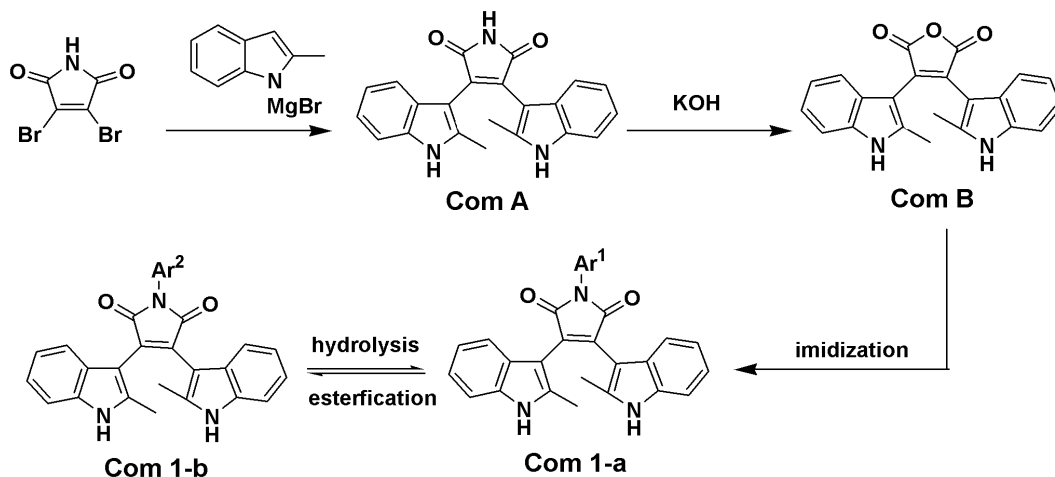
[0021] 본 발명에 따른 화학식 1의 비스인돌일말레이미드계 화합물에 있어서, 상기 Ar은



는 것이 바람직하다.

[0022] 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 일반적인 합성방법에 따라 합성될 수 있으며, 이러한 합성방법의 바람직한 일 실시예를 들면 다음과 같다. 다만, 하기 반응식 1에 한정되지 않는다.

[0023] [반응식 1]

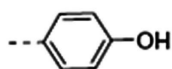
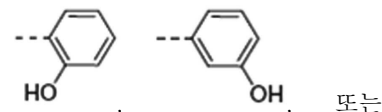


[0024]

[0025] 상기 반응식 1에서,

[0026]

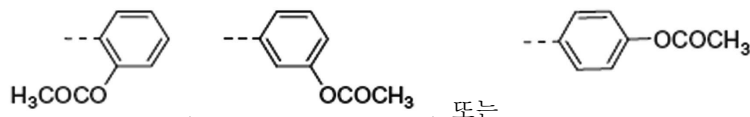
Ar¹은 히드록시기로 치환된 C₆~C₈의 아릴기이고, 바람직하게는



이며;

[0027]

Ar²는 C₁~C₆의 알킬에스테르기로 치환된 C₆~C₈의 아릴기, 또는 C₆~C₈의 아릴에스테르기로 치환된 C₆~C₈의 아릴기이



고, 바람직하게는 H₃COCO, OCOCH₃, 또는 이다.

[0028]

상기 반응식 1에 도시된 바와 같이, 디브로모말레이미드(dibromomaleimide)를 2-메틸인돌-마그네슘브로마이드(2-methylindole-MgBr)와 반응시켜 화합물 A(Com A)를 합성하는 단계; 상기 화합물 A를 KOH와 반응시켜 화합물 B(Com B)을 합성하는 단계; 및 상기 화합물 B를 이미드화 반응시키는 단계를 통해, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 일레인 화합물 1-a (Com 1-a)를 합성할 수 있다. 이후, 상기 화합물 1-a를 에스테르화 반응시키는 단계를 수행하여 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 다른 일레인 화합물 1-b (Com 1-b)를 합성할 수 있다. 또한, 상기 합성된 화합물 1-b를 가수분해 반응시켜 화합물 1-a로 전환시킬 수 있다.

[0029]

이하, 상기 화학식 1의 화합물을 합성하는 과정에 대해 설명한다.

[0030]

먼저, 디브로모말레이미드(dibromomaleimide)를 2-메틸인돌-마그네슘브로마이드(2-methylindole-MgBr)와 반응시켜 화합물 A(Com A)를 합성한다(이하, 'S100 단계').

[0031]

예를 들어, 디브로모말레이미드 0.76 g 및 2-메틸인돌-마그네슘브로마이드 0.84 g을 THF 70 mL에 넣고 혼합한 다음, 질소 가스로 충전하여 20 분동안 0 °C에서 반응시켰다. 상기 반응물에 THF 9 mL에 포타슘 터서-부톡사이드 1몰 농도의 용액을 넣은 후, 주위 온도에서 24 시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 용액에 36 %의 HCl 1.5 mL를 첨가한 다음, 4 시간동안 환류시킨 후, 여기에 에틸 아세테이트 300 mL 및 물 100 mL를 첨가하여 유기층을 얻었다. 상기 유기층을 5%의 NaCl 수용액 200 mL로 세척한 다음, 무수 황산 마그네슘으로 건조한 후 필터링하였다. 침전물을 에틸아세테이트 : 헥산 = 2 : 1로 컬럼 정제하여 빨간색 분말의 화합물 A(Com A)(수율: 32.7%)를 얻을 수 있었다.

[0032]

이후, 상기 S100 단계에서 합성된 화합물 A를 KOH와 반응시켜 화합물 B(Com B)을 합성한다('S200 단계').

[0033]

예를 들어, 10 %의 KOH 수용액 50 mL을, 상기 S100 단계에서 얻은 화합물 A 2.0 g을 에탄올 20 mL에 용해시켜 얻은 용액과 혼합한 다음, 상기 혼합물을 24 시간 동안 환류시킨 후, HCl 2N을 침전물이 생길 때까지 첨가하여

중성화시켰다. 이후, 침전물을 필터링한 다음, 진공에서 건조시킨 후 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피(에틸아세테이트:헥산=2:3)로 정제하여 붉은 주황색 분말의 화합물 B(Com B)(수율: 75 %)를 얻었다.

[0034] 이어서, 상기 S200 단계에서 합성된 화합물 B를 이미드화 반응시켜 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 일례인 화합물 1-a (Com 1-a)를 합성한다(이하, 'S300 단계'). 본 단계에서 합성된 화합물 1-a는 히드록시기로 치환된 아릴기가 결합되어 있는 화학식 1의 비스인돌일말레이미드계 화합물로서, 형광이 소광 상태이다.

[0035] 예를 들어, 상기 S200 단계에서 얻은 화합물 B (1 equiv.), 2-아미노페놀 (1.1 equiv.), 및 트리에틸아민 몇 방울을 2-메톡시메탄올에 용해시킨 후, 상기 혼합물을 26 시간 동안 환류시켰다. 반응이 종료된 후, 조 산물(crude product)을 상온으로 냉각시킨 후, 반응 생성물에서 용매를 증발시켜 제거한 다음, 조 산물을 컬럼 정제하여 화합물 1-a를 얻었다.

[0036] 이후, 상기 S300 단계에서 합성된 화합물 1-a를 에스테르화 반응시켜 화합물 1-b (Com 1-b)를 합성한다(이하, 'S400 단계'). 본 단계에서 얻은 화합물 1-b는 에스테르기로 치환된 아릴기가 결합되어 있는 화학식 1의 비스인돌일말레이미드계 화합물로서, 형광이 발광 상태이다.

[0037] 예를 들어, 상기 화합물 1-a (1 equiv.), 아세트산 무수물(acetic anhydride)(1 equiv.), 및 THF (10 mL)를 혼합한 후, 6 시간 동안 환류시켰다. 이후, 상온으로 냉각시킨 다음, 용매를 증발시켜 제거하고, 조 산물을 컬럼 정제하여 화합물 1-b를 얻었다.

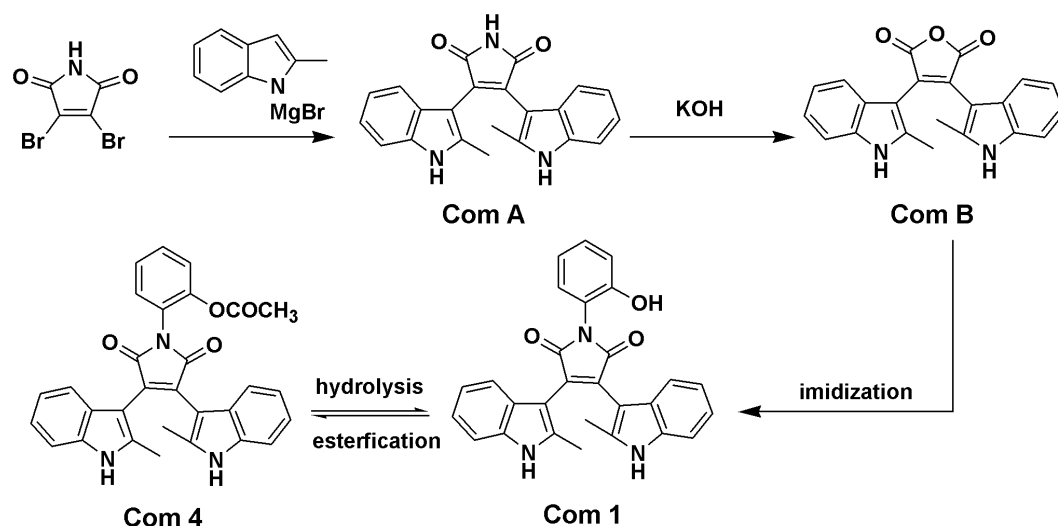
[0038] 이후, 상기 S400 단계에서 합성된 화합물 1-b를 가수분해 반응시켜 화합물 1-a로 전환시킬 수 있다(이하, 'S500 단계'). 본 단계를 통해 상기 화학식 1의 화합물이 발광 상태에서 소광 상태로 다시 전환된다.

[0039] 예를 들어, 아세트니트릴 (10 mL)에 화합물 1-b (10 mg, 0.02 mmol), 및 염산 (1.2 mL)을 용해시킨 후 75 °C에서 2시간동안 가열하고 환류시켰다. 이후, 반응 혼합물을 디크로로메탄으로 추출한 다음, 황산 마그네슘(MgSO₄)으로 건조시킨 후, 컬럼으로 정제하여 화합물 1-a (수율: 거의 100 %)를 합성하였다.

[0040] 상기와 같은 방법으로 제조되는 본 발명의 화학식 1로 표시되는 비스인돌일말레이미드계 화합물은 말레이미드 모이어티의 아릴기에 도입되는 치환기 종류 및 위치에 따라 형광 토글-스위칭이 제어될 수 있기 때문에, 다양한 분야에서 활용될 수 있으며, 예컨대 화학센서의 형광탐침, 유기발광소자에 활용될 수 있다.

[0041] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0042] <실시예 1> - Com 1 및 Com 4의 합성



[0043]

[0044] 디브로모말레이미드 0.76 g 및 2-메틸인돌-마그네슘브로마이드 0.84 g을 THF 70 mL에 넣고 혼합한 다음, 질소가스로 충전하여 20 분동안 0 °C에서 반응시켰다. 상기 반응물에 THF 9 mL에 포타슘 터셔-부톡사이드 1몰 농도의 용액을 넣은 후, 주위 온도에서 24 시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 용액에 36 %의 HCl 1.5 mL를 첨가한 다음, 4 시간동안 환류시킨 후, 여기에 에틸 아세테이트 300 mL 및 물 100 mL를 첨가하여 유기층을 얻었다.

상기 유기층을 5%의 NaCl 수용액 200 mL로 세척한 다음, 무수 황산 마그네슘으로 건조한 후 필터링하였다. 침전물을 에틸아세테이트 : 헥산 = 2 : 1로 컬럼 정제하여 빨간색 분말의 화합물 A(Com A)(수율: 32.7%)를 얻을 수 있었다.

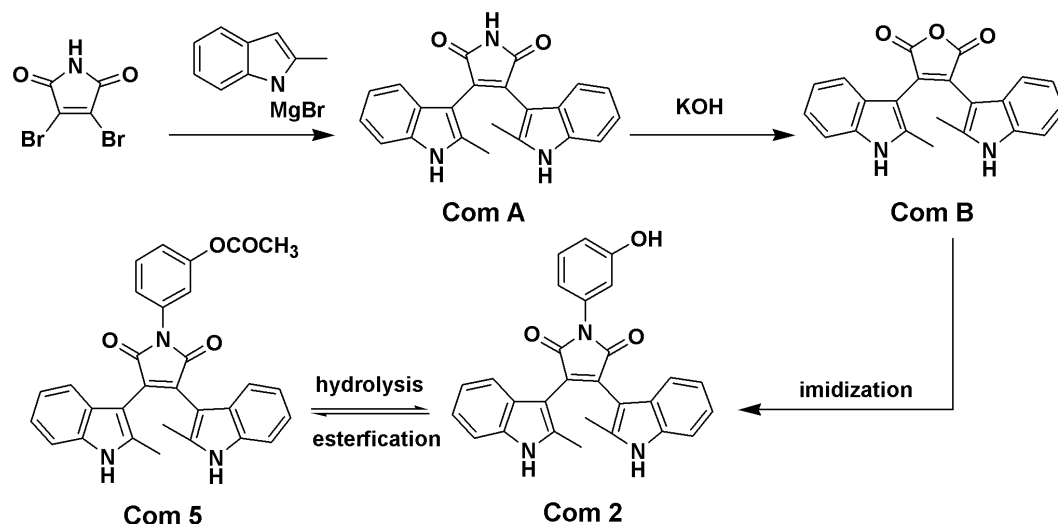
[0045] 10 %의 KOH 수용액 50 mL을, 상기 화합물 A 2.0 g을 에탄올 20 ml에 용해시켜 얻은 용액과 혼합한 다음, 상기 혼합물을 24 시간 동안 환류시킨 후, HCl 2N을 침전물이 생길 때까지 첨가하여 중성화시켰다. 이후, 침전물을 필터링한 다음, 진공에서 건조시킨 후 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피(에틸아세테이트:헥산=2:3)로 정제하여 붉은 주황색 분말의 화합물 B(Com B)(수율: 75 %)를 얻었다.

[0046] 상기 화합물 B (1 equiv.), 2-아미노페놀 (1.1 equiv.), 및 트리에틸아민 몇 방울을 2-메톡시메탄올에 용해시킨 후, 상기 혼합물을 26 시간 동안 환류시켰다. 반응이 종료된 후, 조 산물(crude product)을 상온으로 냉각시킨 후, 반응 생성물에서 용매를 증발시켜 제거한 다음, 조 산물을 컬럼 정제하여 화합물 1(Com 1)을 얻었다. 합성된 화합물 1의 $^1\text{H-NMR}$ 그래프, $^{13}\text{C-NMR}$ 그래프 및 Mass 그래프를 각각 도 1 내지 3에 나타내었다. 상기 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정시 사용된 용매는 DMSO- d_6 이었다.

[0047] 상기 화합물 1 (1 equiv.), 아세트산 무수물(acetic anhydride)(1 equiv.), 및 THF (10 mL)를 혼합한 후, 6 시간 동안 환류시켰다. 이후, 상온으로 냉각시킨 다음, 용매를 증발시켜 제거하고, 조 산물을 컬럼 정제하여 화합물 4(Com 4)를 얻었다. 합성된 화합물 4의 $^1\text{H-NMR}$ 그래프, $^{13}\text{C-NMR}$ 그래프 및 Mass 그래프를 각각 도 4 내지 6에 나타내었다. 상기 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정시 사용된 용매는 DMSO- d_6 이었다.

[0048] 아세토니트릴 (10 mL)에 상기 화합물 4 (10 mg, 0.02 mmol), 및 염산 (1.2 mL)을 용해시킨 후 75 °C에서 2시간 동안 가열하고 환류시켰다. 이후, 반응 혼합물을 디크로로메탄으로 추출한 다음, 황산 마그네슘(MgSO_4)으로 건조시킨 다음, 컬럼으로 정제하여 화합물 1(수율: 거의 100 %)를 얻었다.

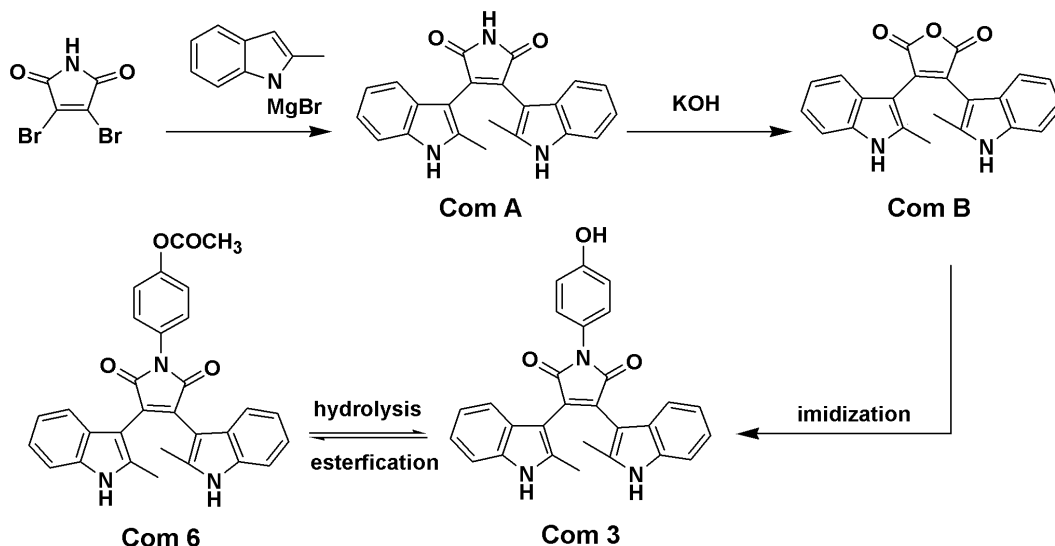
[0049] <실시예 2> Com 2 및 Com 5의 합성



[0050]

[0051] 실시예 1에서 사용된 2-아미노페놀 대신 3-아미노페놀을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 화합물 2(Com 2) 및 화합물 5(Com 5)를 합성하였다. 합성된 화합물 2 및 5의 $^1\text{H-NMR}$ 그래프, $^{13}\text{C-NMR}$ 그래프 및 Mass 그래프를 각각 도 7 내지 12에 나타내었다. 상기 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정시 사용된 용매는 DMSO- d_6 이었다.

[0052] <실시예 3> Com 3 및 Com 6의 합성



[0053]

[0054] 실시예 1에서 사용된 2-아미노페놀 대신 4-아미노페놀을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 화합물 3(Com 3) 및 화합물 6(Com 6)을 합성하였다. 합성된 화합물 3 및 6의 $^1\text{H-NMR}$ 그래프, $^{13}\text{C-NMR}$ 그래프 및 Mass 그래프를 각각 도 13 내지 18에 나타내었다. 상기 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정시 사용된 용매는 DMSO-d_6 이었다.

[0055] <실험예 1>

[0056] 1-1. 흡광 스펙트럼 측정

[0057] 실시예 1 내지 3에서 각각 합성된 화합물 1 내지 6에 대하여 흡광 스펙트럼을 측정하였고, 이 결과를 도 19에 나타내었다. 측정기기는 Agilent 8453 스펙트로포토미터가 사용되었으며, 측정시 사용된 용매는 THF이며, 측정 농도는 $10\ \mu\text{M}$ 이었다.

[0058] 도 19에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 3에서 각각 합성된 화합물 1 내지 6의 흡광 스펙트럼은 서로 매우 유사하였다. 화합물들 모두 2개의 주된 흡광 밴드가 관찰되었는데, 하나는 가시광선 영역(약 $440 \sim 500\ \text{nm}$) 부분에서 나타났고, 다른 하나는 자외선 영역(약 $270 \sim 290\ \text{nm}$) 부분에서 나타났다. 또한, 가시광선 영역에 나타난 흡광 밴드의 경우, 약 $380 \sim 420\ \text{nm}$ 에서 숄더(shoulder)가 나타났는데, 이는 S_0 에서 S_1 및 S_2 상태로 각각 $\pi-\pi^*$ 전이가 일어나기 때문이라 생각된다. 또한, 히드록시기의 다양한 치환 위치에 따라 자외선-가시광선 스펙트럼(UV-vis spectrum)이 특별히 큰 차이가 없었고, 또한 히드록시기를 에스테르화반응시키더라도 마찬가지였다. 상기 가시광선 흡광 밴드(visible absorption band)에서 상기 화합물들은 고체 상태에서 뚜렷한 빨강색을 가질 뿐만 아니라, 부차적인 새로운 분광 특성을 가졌다.

[0059] 1-2. 형광 발광 스펙트럼 측정

[0060] 실시예 1 내지 3에서 각각 합성된 화합물 1 내지 6에 대하여 형광 발광 스펙트럼을 측정하였고, 이 결과를 도 20에 나타내었다. 측정기기는 SHIMADZU RF-5301PC 형광 스펙트로포토미터가 사용되었으며, 측정시 사용된 용매는 THF이었고, 측정 농도는 농도는 $10\ \mu\text{M}$ 이었다.

[0061] 실시예 1 내지 3에서 각각 합성된 화합물 1 내지 6의 형광 발광 스펙트럼(도 20 참조)을 살펴보면, 화합물 1 내지 6 모두 거의 동일하게 약 $570\ \text{nm}$ 의 파장에서 발광 강도가 최대였으며, 또 화합물 1 내지 6이 유사하게 $100\ \text{nm}$ 의 스톡스 시프트(Stokes shifts)가 나타났다. 화합물 1 내지 3의 경우, $470\ \text{nm}$ 에서 조사(照射)시 발광 강도가 명백하게 다르게 나타났다. 구체적으로, 화합물 1 및 3의 경우, 매우 약한 발광 강도를 보인 반면, 화합물 2의 경우, 약 $570\ \text{nm}$ 에서 비교적 높은 발광 강도를 보였다. 화합물 2는 발광 강도가 화합물 1에 비해 17배이었고, 화합물 3에 비해 59배 높았다. 이때, 화합물 2의 형광 양자 수율은 0.20으로 추산되는데, 이는 화합물 1 ($\Phi_f=0.013$) 및 화합물 3($\Phi_f=0.004$)보다 더 높았다.

[0062] 또, 화합물 1 및 3의 경우, 에스테르화반응에 의해서 히드록시기가 에스테르기로 전환됨으로써, 형광 발광을 하였다. 또, 화합물 4 내지 6(에스테르기 함유)에 대하여 470 nm에서 조사한 결과, 모두 강한 오렌지색 발광이 나타났고, 화합물 4 내지 6 사이에 별 차이가 없었다. 즉, 에스테르기의 치환 위치를 변화시키더라도 오렌지색 발광에 영향을 미치지 못했다. 또, 화합물 2 및 5의 발광을 비교한 결과, 작용기의 전환은 이들의 최대 발광에 영향을 미치지 못하였다. 또한, 화합물 4 내지 6의 형광 양자 수율은 각각 0.24, 0.16 및 0.18이었다. 또, THF에서 화합물 4의 발광 강도는 화합물 1의 발광 강도보다 약 20배 더 높았으며, 화합물 6의 발광 강도는 화합물 3의 발광 강도보다 약 50 배 더 높았다. 반면, 화합물 2 및 5 사이에서는 발광 강도가 큰 차이를 보이지 않았다.

[0063] 이와 같이, 히드록시기는 높은 수율로 에스테르기로 전환될 수 있는 반면, 에스테르기는 가수분해반응에 의해서 양적으로 거의 동일한 수율의 히드록시기로 전환되었음을 알 수 있었다. 그러므로, 본 발명에 따른 비스인돌일 말레이미드계 화합물의 스위칭 가능한 형광성은 페닐의 ortho- 또는 para- 부위에 위치하는 치환기인 히드록시기/에스테르기를 에스테르화처리/가수분해처리하여 가역적으로 제어할 수 있음을 알았다. 또한, 본 발명에 따른 화합물은 페닐의 meta- 부위에 히드록시기 및 에스테르기 중에서 어떠한 치환기가 위치하던지 항상 'turned on' 상태의 형광이 관찰되었다.

[0064] 1-3. 화합물 1 내지 6의 전자 분포 측정

[0065] 실시예 1 내지 3에서 각각 합성된 화합물 1 내지 6의 발광 거동에 있어 큰 차이가 나는 원인을 알기 위하여, Dmol package을 이용한 BLYP/DND basis set를 사용하여 밀도 함수 이론(density function theory, DFT) 수치에서 화합물 1 내지 6에 대한 양자화학적 계산(quantum chemical calculation)을 수행하였다. 이때, 각 원자 오비탈의 기여도(contribution)는 HOMO 및 LUMO diagram에서 알 수 있었다.

[0066] 1) 도 21은 화합물 1 내지 6의 대표적인 HOMO diagram을 나타낸 것이다. 도 21에서 알 수 있는 바와 같이, 화합물 1 및 3의 전자 밀도 분포와 화합물 2, 4, 5 및 6의 전자 밀도 분포가 현저하게 차이가 있었다. 화합물 1 및 3의 경우, HOMOs에서의 전자 밀도가 분자 전체적으로 잘 분포되어 있었다. 반면, 화합물 2, 4, 5 및 6의 경우, HOMOs에서의 전자 밀도 분포가 주로 인돌 및 말레이미드 모이머티에 의해 기여되어 있었고, 단지 페닐 고리 부위에 거의 무시할 정도로 매우 적은 전자가 분포하고 있었다. 즉, 화합물 2, 4, 5 및 6의 경우, 히드록시 부위 또는 에스테르 부위에 의한 기여도가 낮은 반면, 화합물 1 및 3의 경우, HOMO diagrams에서 페닐 고리 및 이의 치환기에 의한 기여도가 높았다.

[0067] 2) 화합물 1 내지 6의 LUMOs는 서로 거의 동일하였고, 화합물 1 내지 6의 대표적인 LUMO diagram을 도 22에 나타내었다. 화합물 1 ~ 6의 LUMOs는 규칙적인 경향을 나타내고 있었는데, 전자-결핍 말레이미드 링이 LUMOs에 주로 기여하였고, 인돌의 융합된 피롤 링은 LUMOs에 부분적으로 기여하였다. 화합물 1 및 3의 경우, 공여-수용 분자 시스템(donor-accept molecular system)에서 효과적인 전하 이동 상태가 형성되어 형광 소광을 야기하였다. 또, 화합물 1 및 3의 경우, 페닐의 ortho- 또는 para- 부위에 위치하는 히드록시기에 인해서 전자의 비편재화가 촉진되었다. 한편, 화합물 2의 경우, 페닐의 meta- 부위에 위치하는 히드록시기로 인해 전자가 비편재화되기 어려웠고, 따라서 화합물 2는 강한 발광을 나타내었다. 또, 화합물 4, 5 및 6의 경우, 페닐에 결합된 에스테르기가 전자공여능(electron-donating capability)을 매우 크게 약화시켰고, 이로 인해 BIM 자체에 가깝게 되었다. 공여-수용 분자 시스템에서 효과적인 전하 이동 상태 없이도 화합물 4, 5 및 6의 경우, 강하게 발광하였다.

[0068] 이와 같이, 화합물 1 및 3과 화합물 2, 4, 5 및 6은 HOMO 분포도 있어 큰 차이를 보였으며, 이로부터 형광의 원인 및 소광에 대해 알 수 있었다. 또, 화합물 1과 화합물 4 간, 화합물 3과 화합물 6 간의 형광 토글-스위칭은 가역적인 에스테르화처리/가수분해처리에 의해서 제어될 수 있음을 알 수 있었다. 다만, 화합물 2 및 5의 경우, 다른 화합물들과 달리 가역적인 에스테르화처리/가수분해처리에 의해서도 항상 형광 발광하였다.

[0069] 1-4. 결론

[0070] 결론적으로, 실시예 1 내지 3에서 각각 합성된 화합물 1 내지 6의 UV-가시광선 흡광 및 최대 형광 발광이 유사하였다. 다만, 화합물 1과 화합물 4 간, 화합물 3과 화합물 6 간에 발광 강도에 있어 큰 차이가 있었다. 또, 화합물 1 및 3의 경우, 페닐의 ortho- 및 para- 부위에 있는 히드록시기로 인해서 형광이 소광되었으나, 상기 화합물을 에스테르화반응시키면 형광이 발광되었다. 이로부터, off-on 상태로 토글되는 형광은 화합물 1/3 및 화합물 4/6을 에스테르화처리/가수분해처리에 따라 조절할 수 있음을 알 수 있었다. 또, 프런티어오비탈(frontier orbital)의 컴퓨터계산 결과, 공여-수용 분자 시스템에서의 효과적인 전하 이동 상태는 형광의 소광

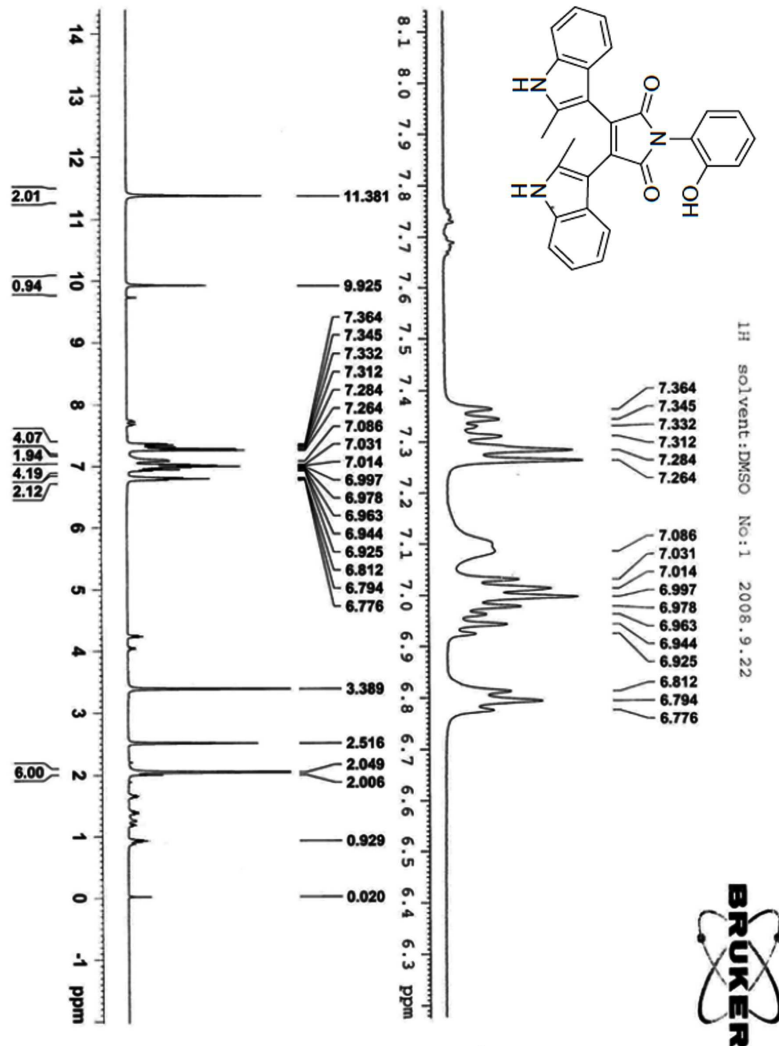
을 설명하였다. 화합물 1 및 3처럼 전자의 비편재화 없이, 화합물 2는 화합물 4, 5 및 6처럼 강하게 발광하였다.

[0071]

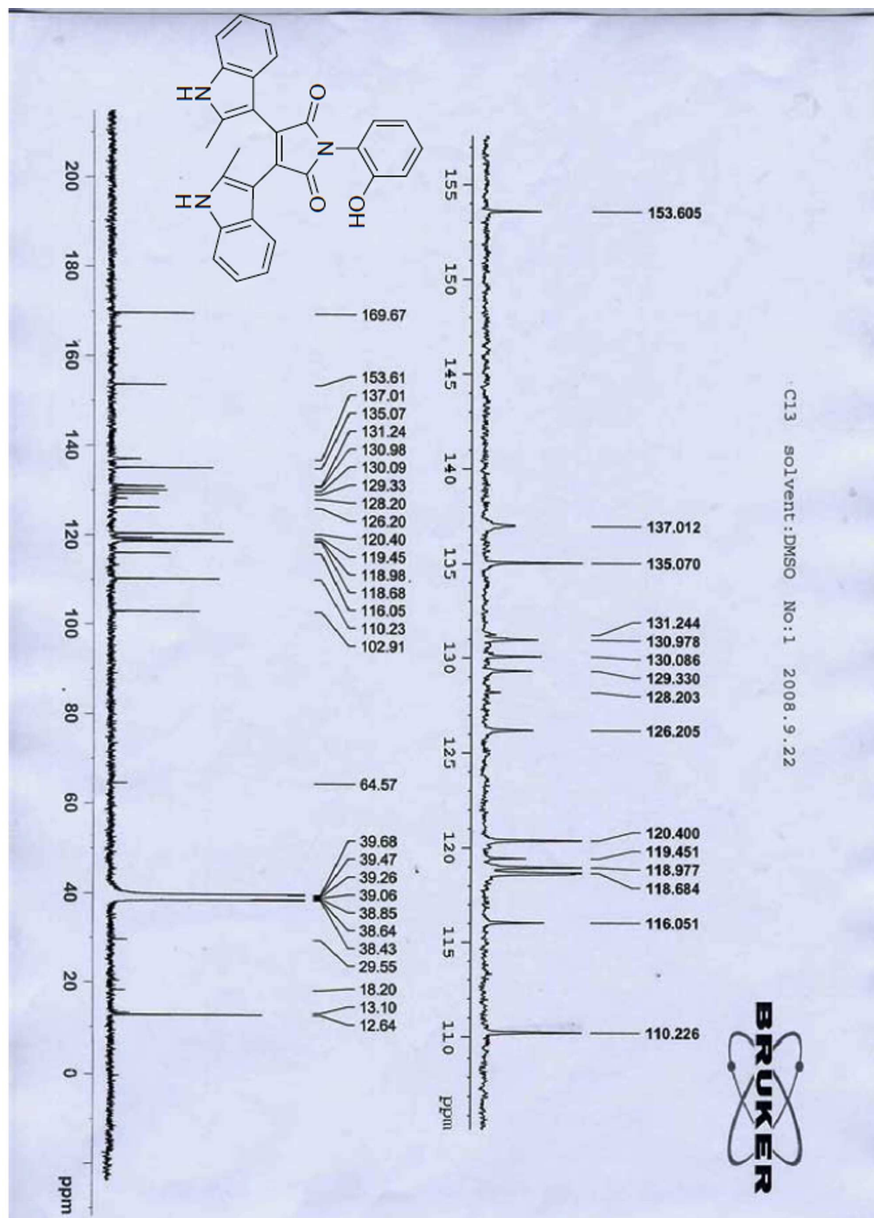
이와 같이 본 발명에 따른 비스인돌일말레이미드계 화합물을 디자인하여 합성할 경우, 아릴기에 도입되는 치환기 종류 및 상기 치환기의 도입 위치를 조절함으로써 형광의 on-off를 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

도면

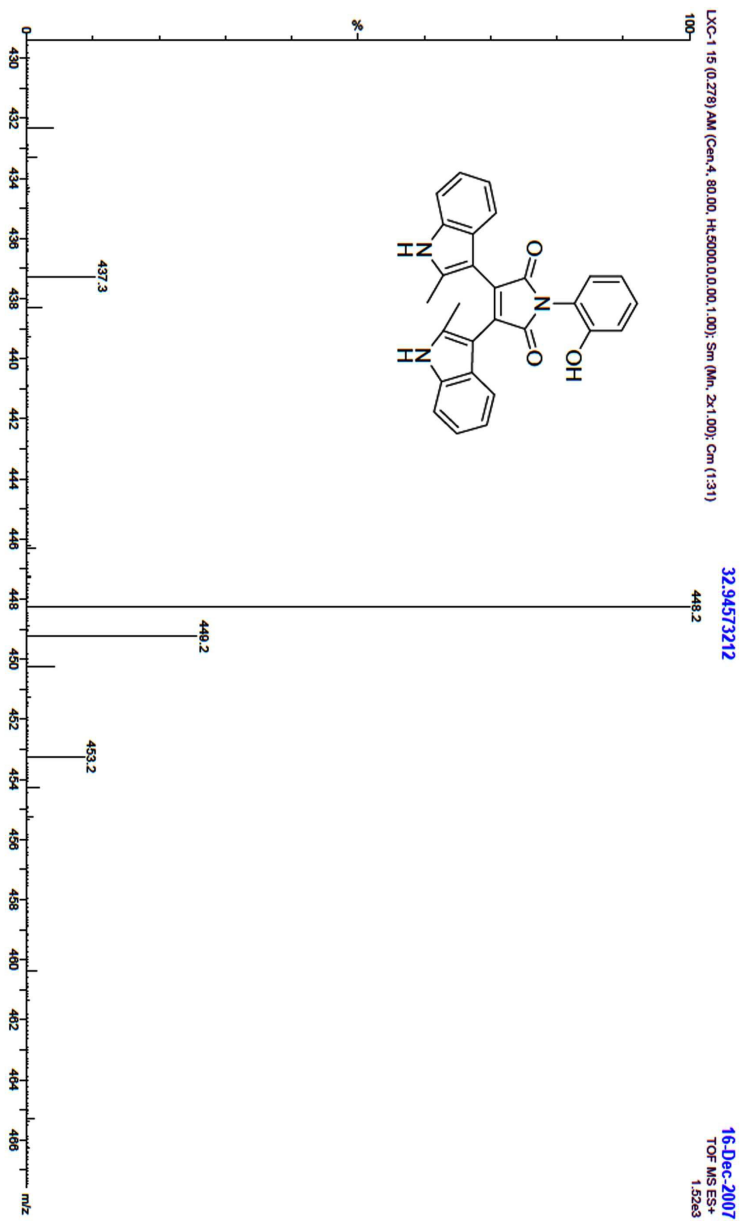
도면1



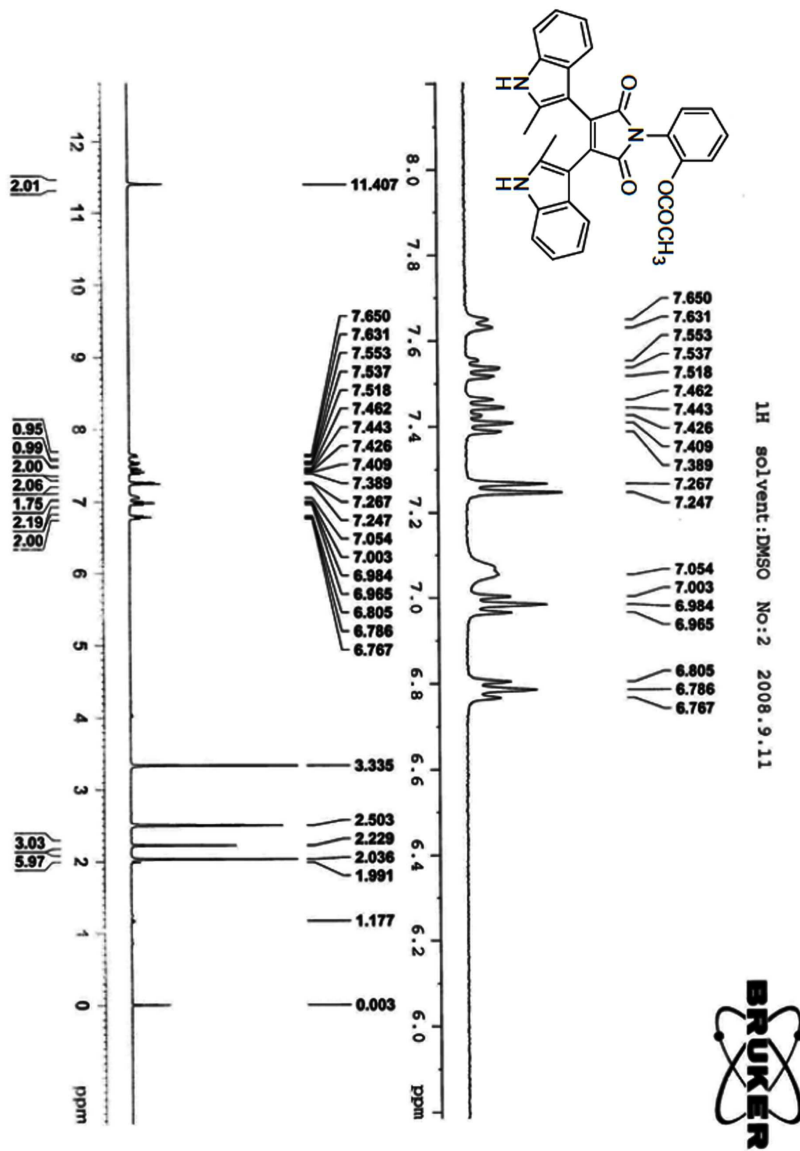
도면2



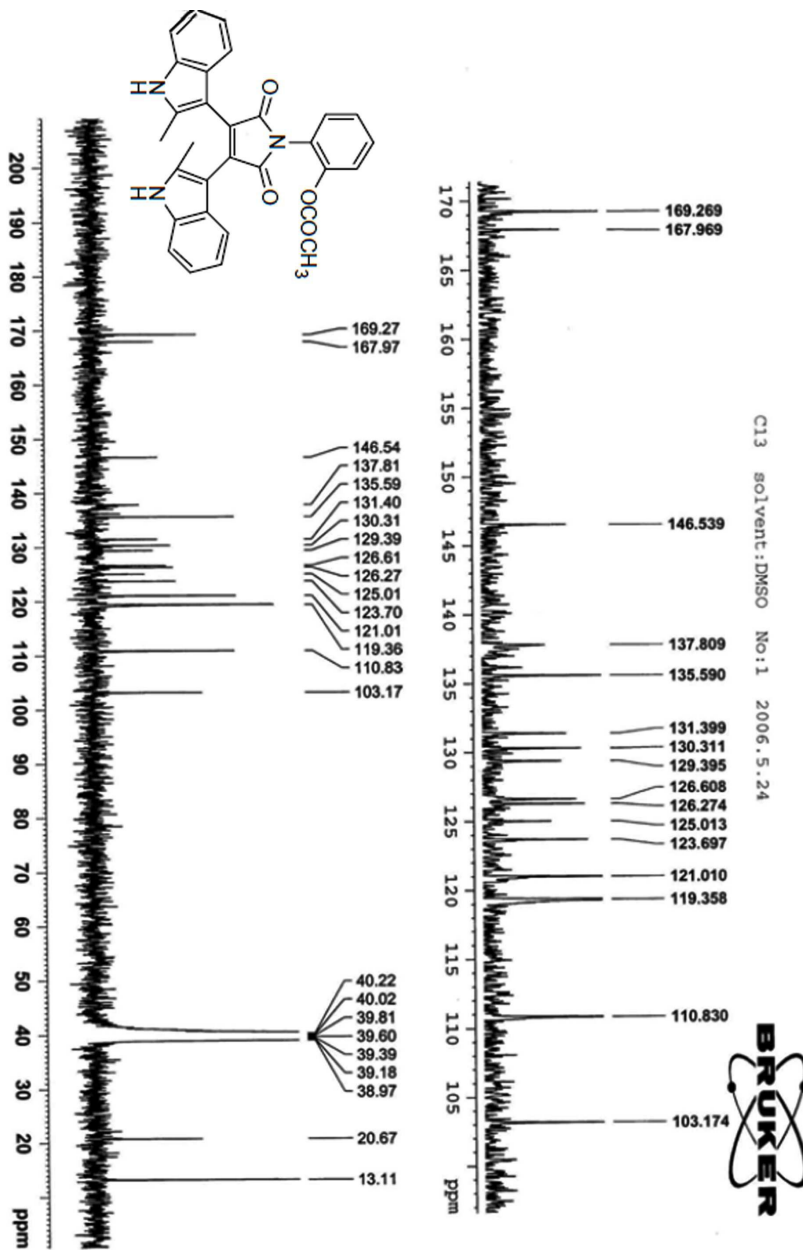
도면3



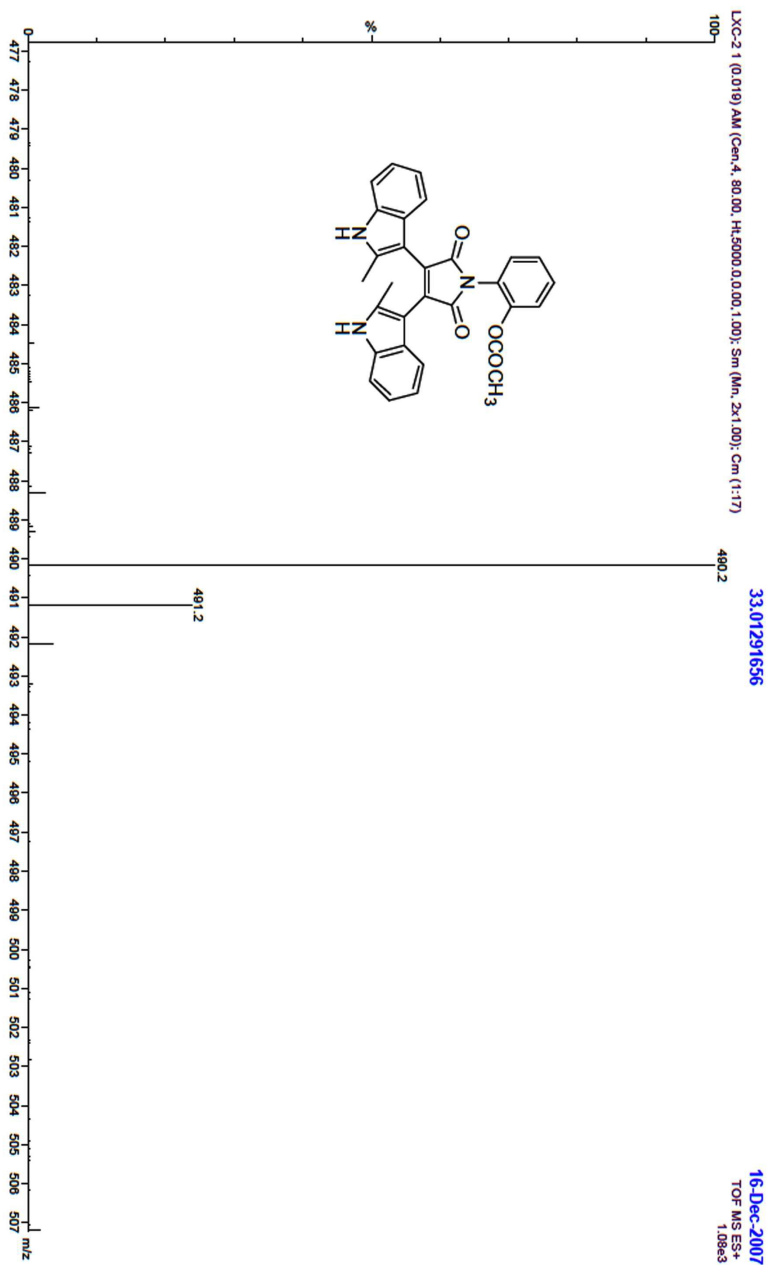
도면4



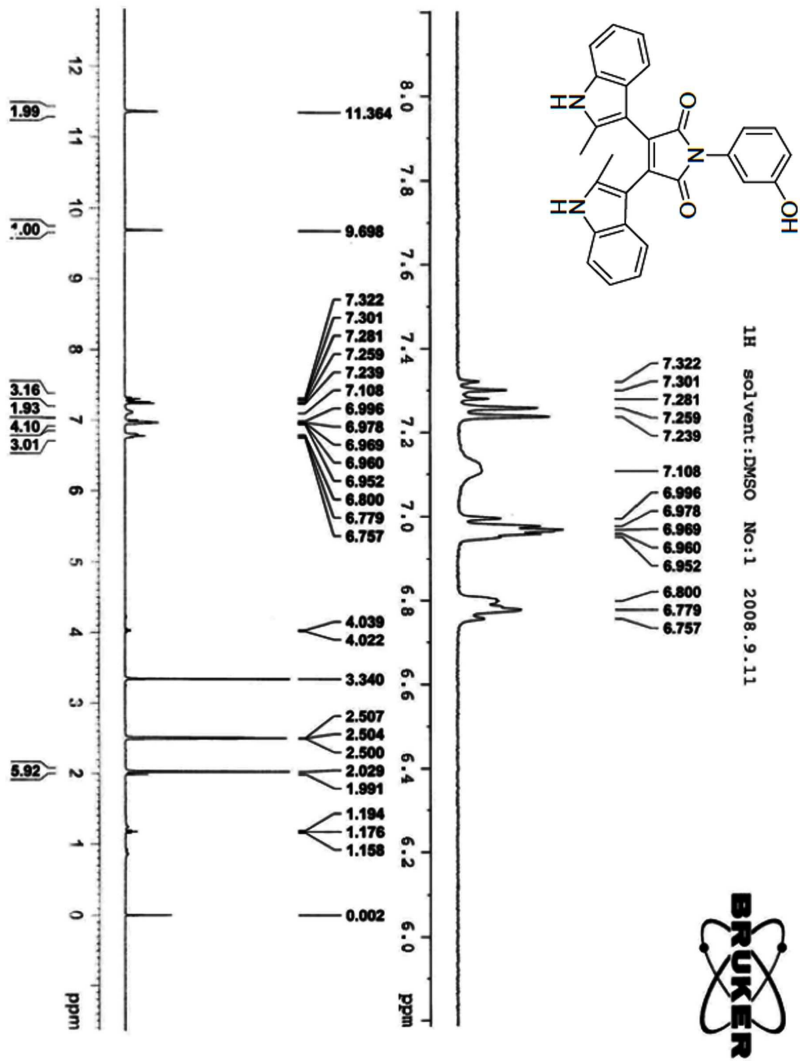
도면5



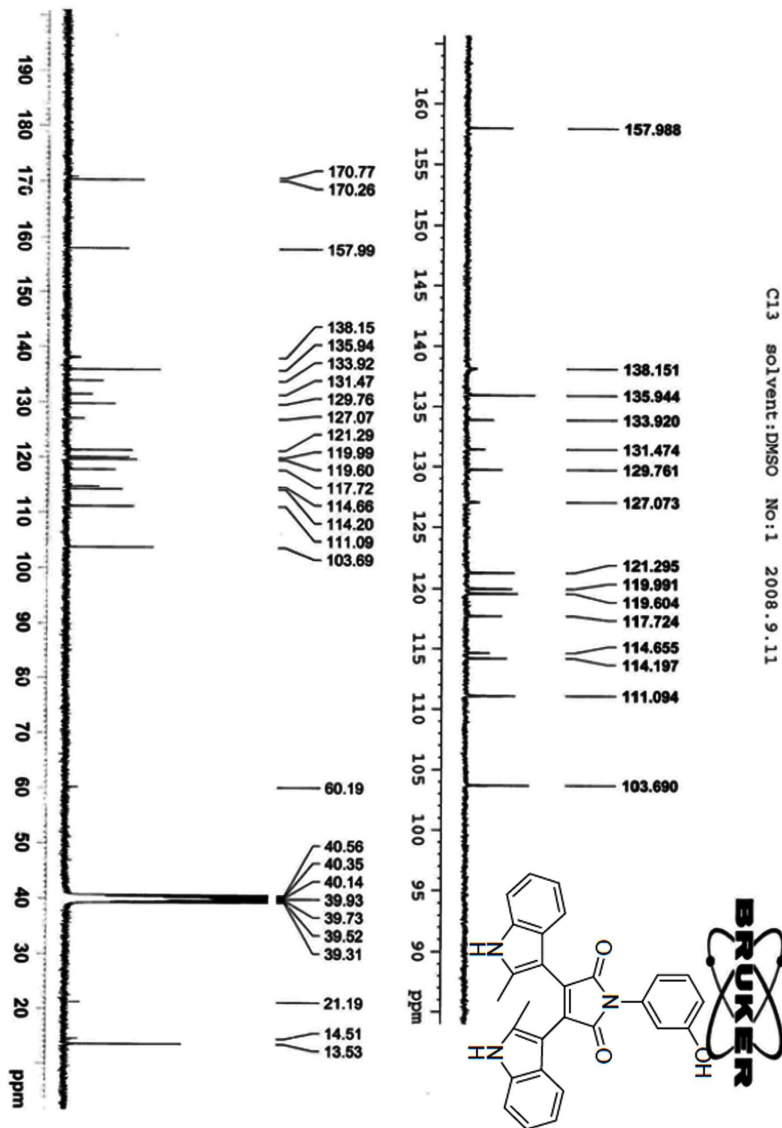
도면6



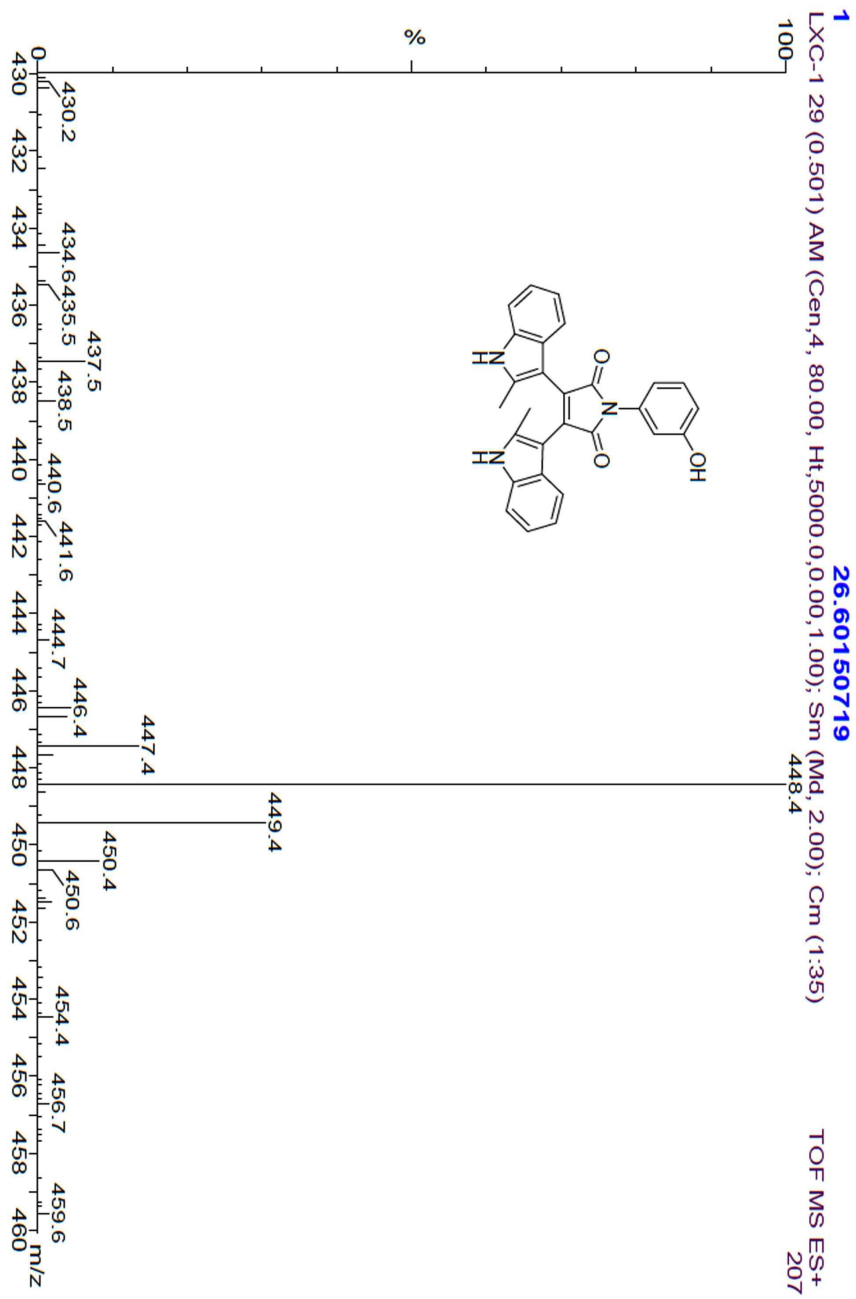
도면7



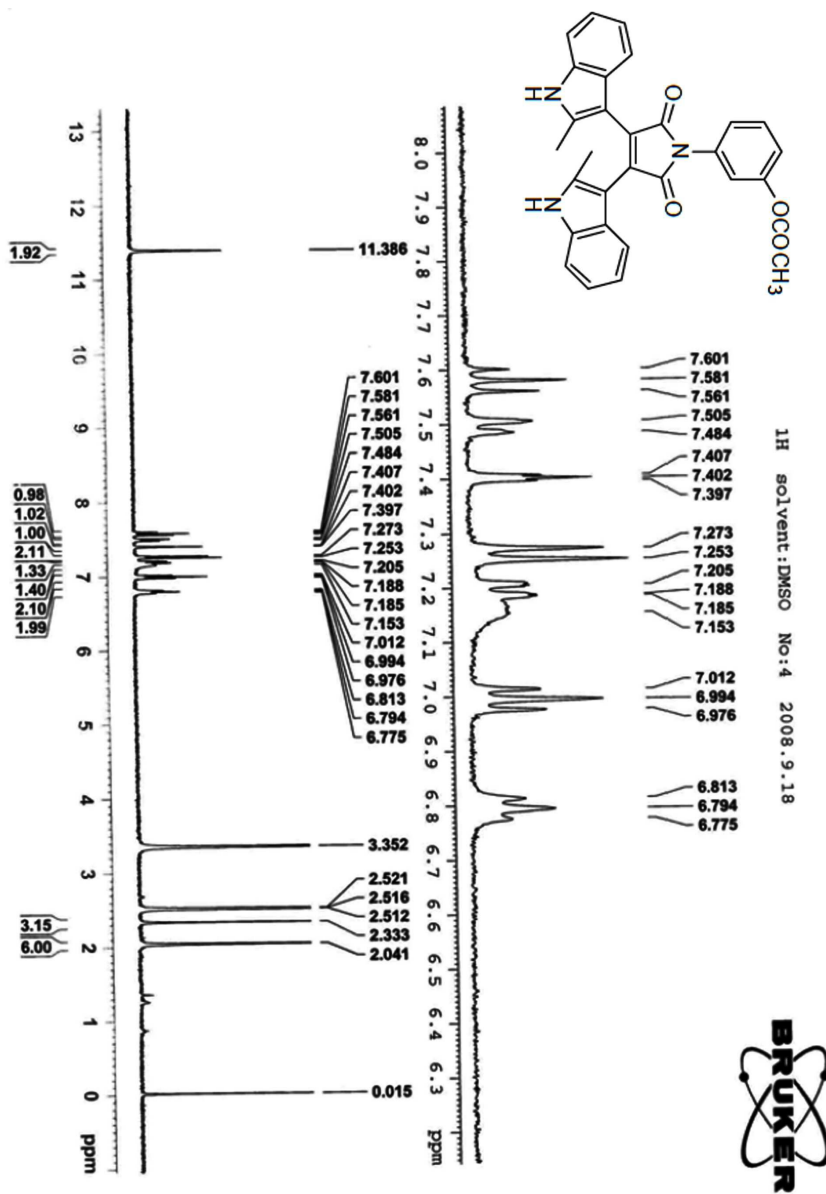
도면8



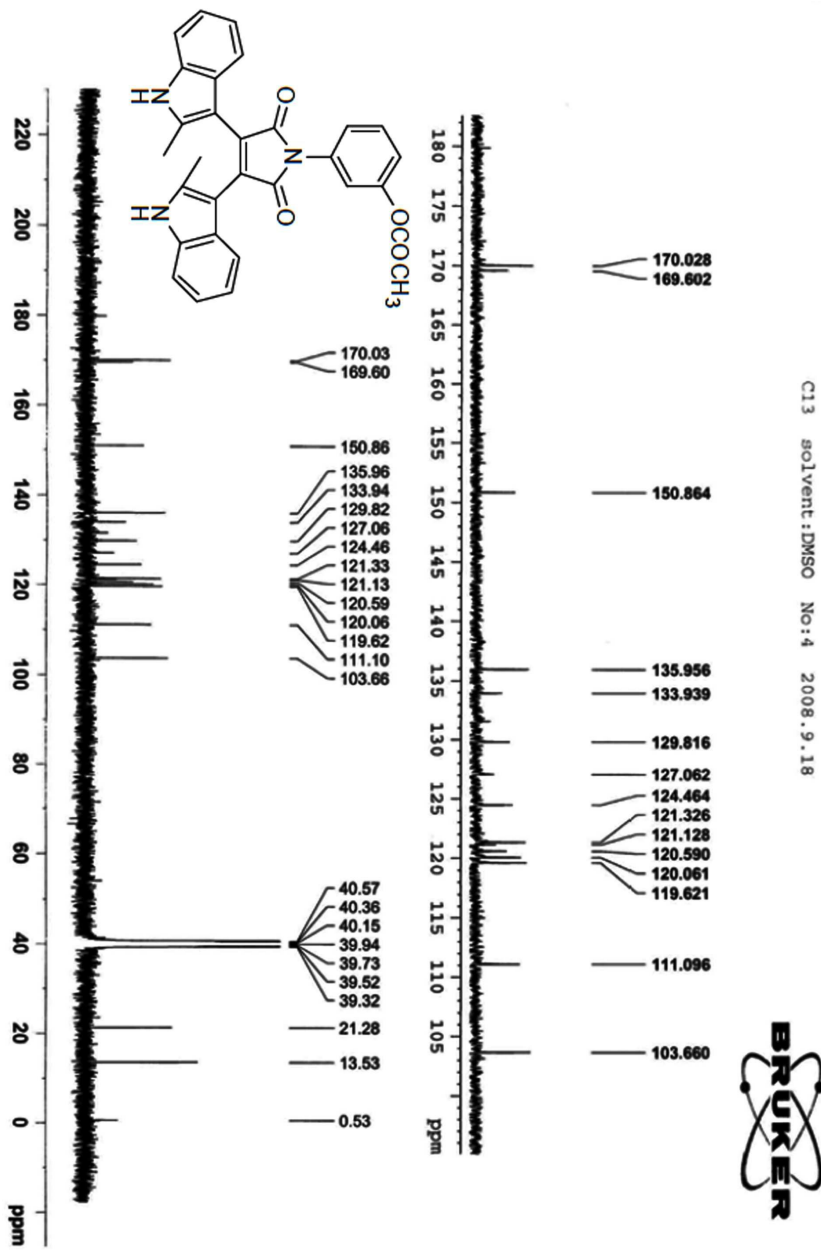
도면9



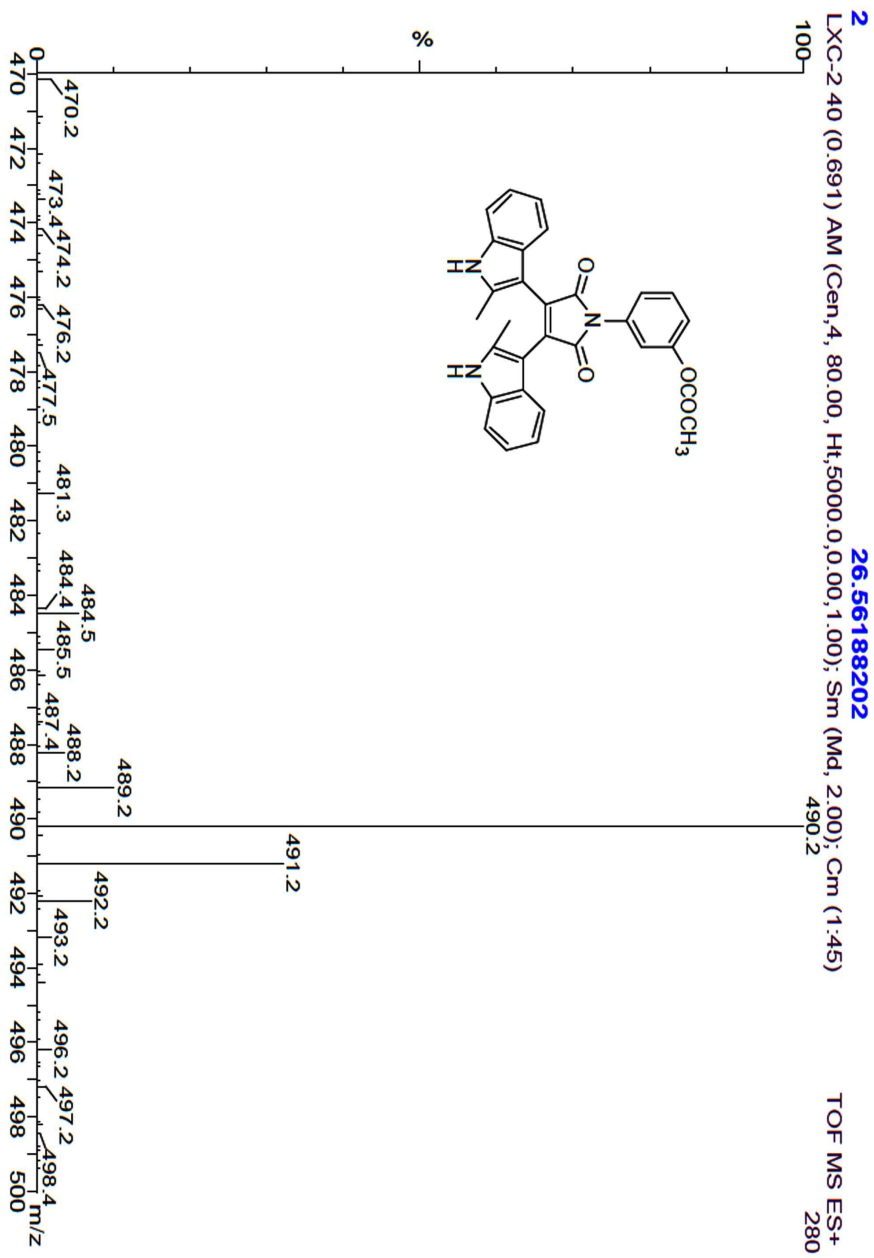
도면10



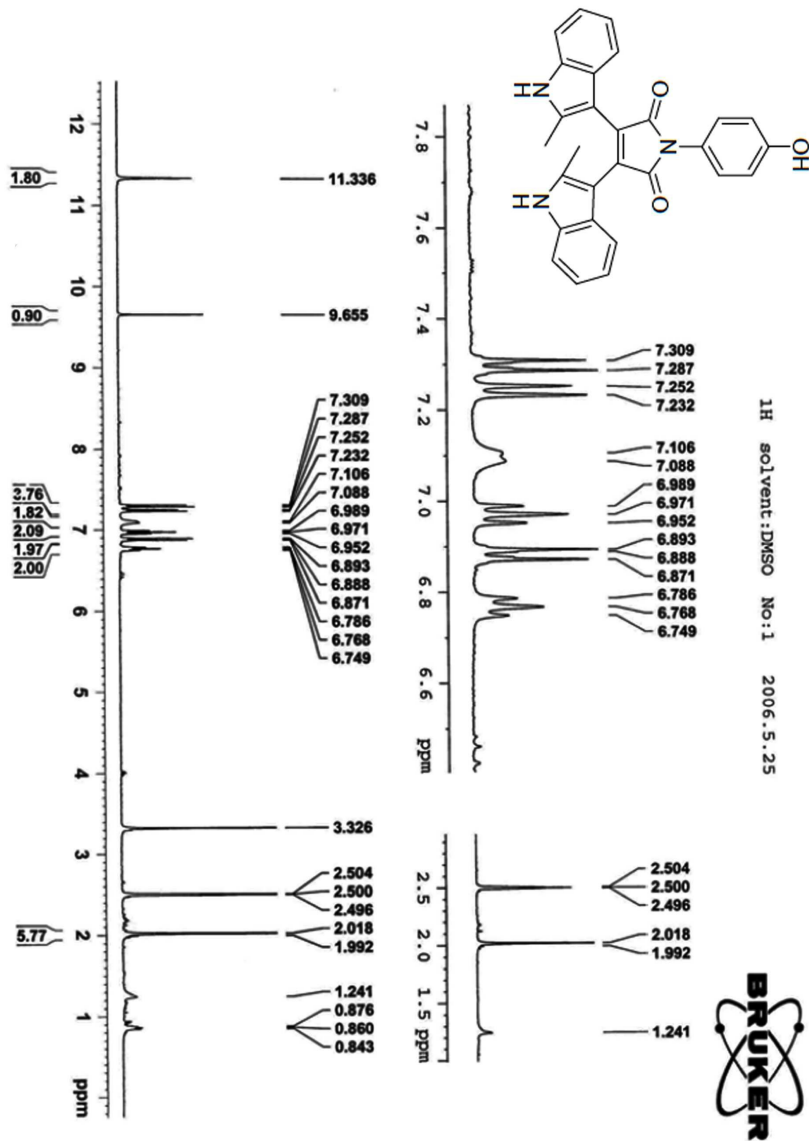
도면11



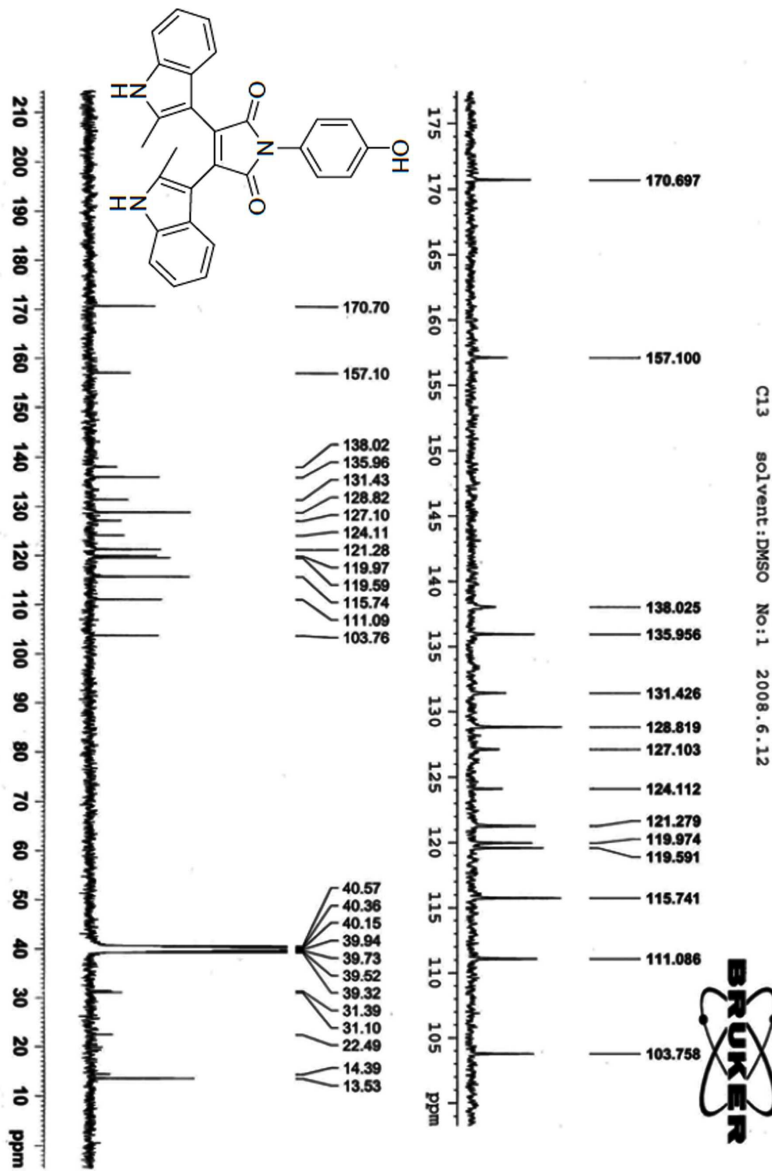
도면12



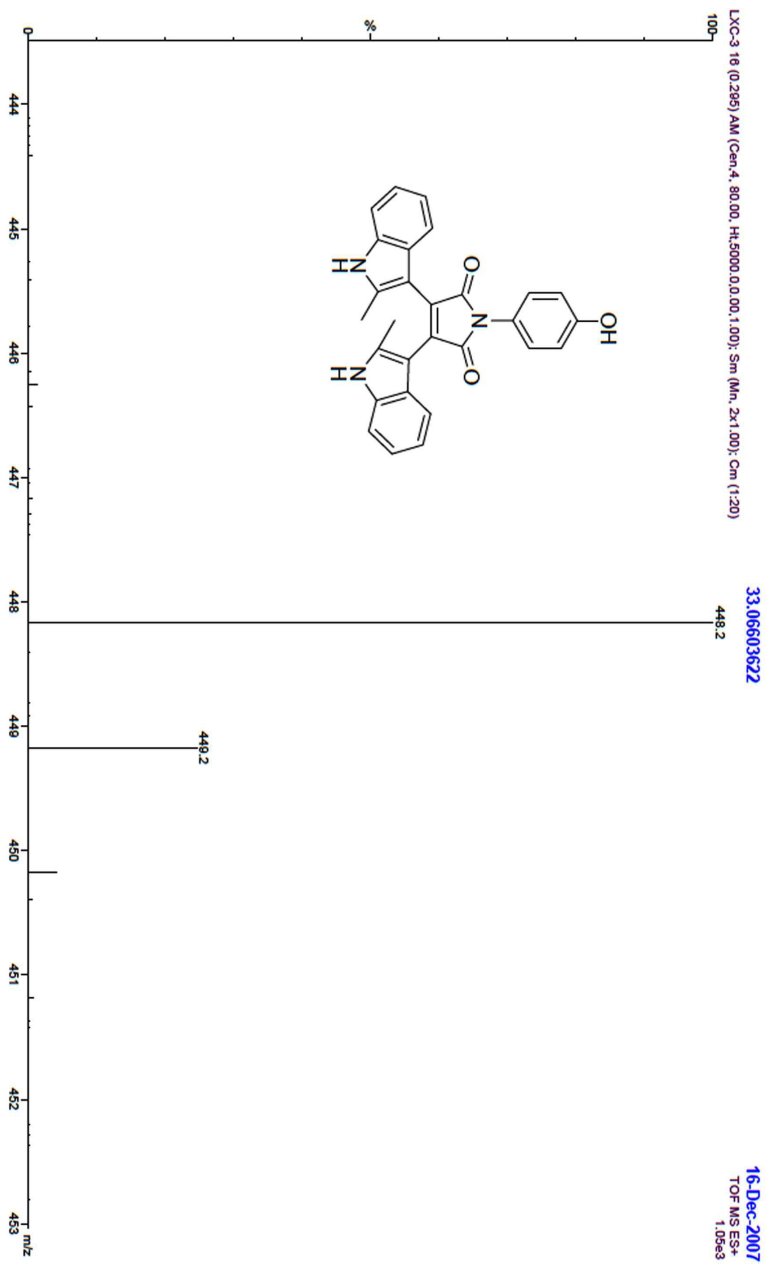
도면13



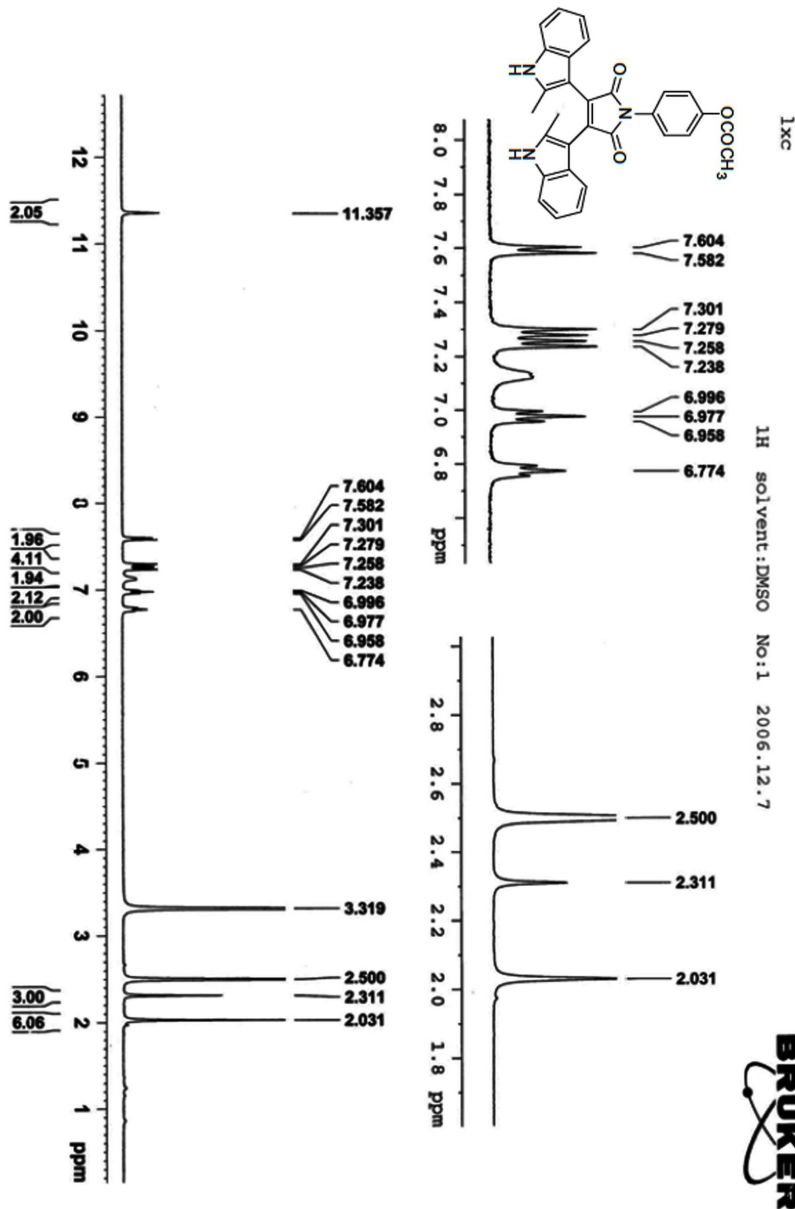
도면14



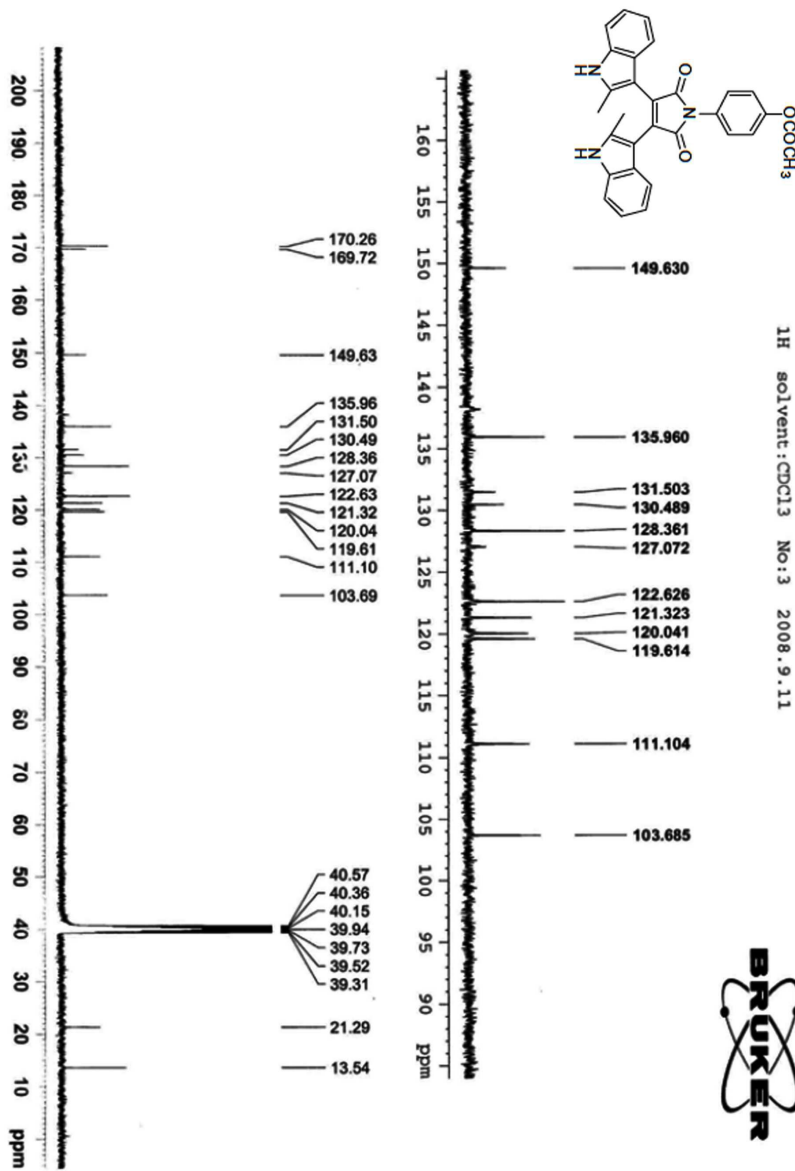
도면15



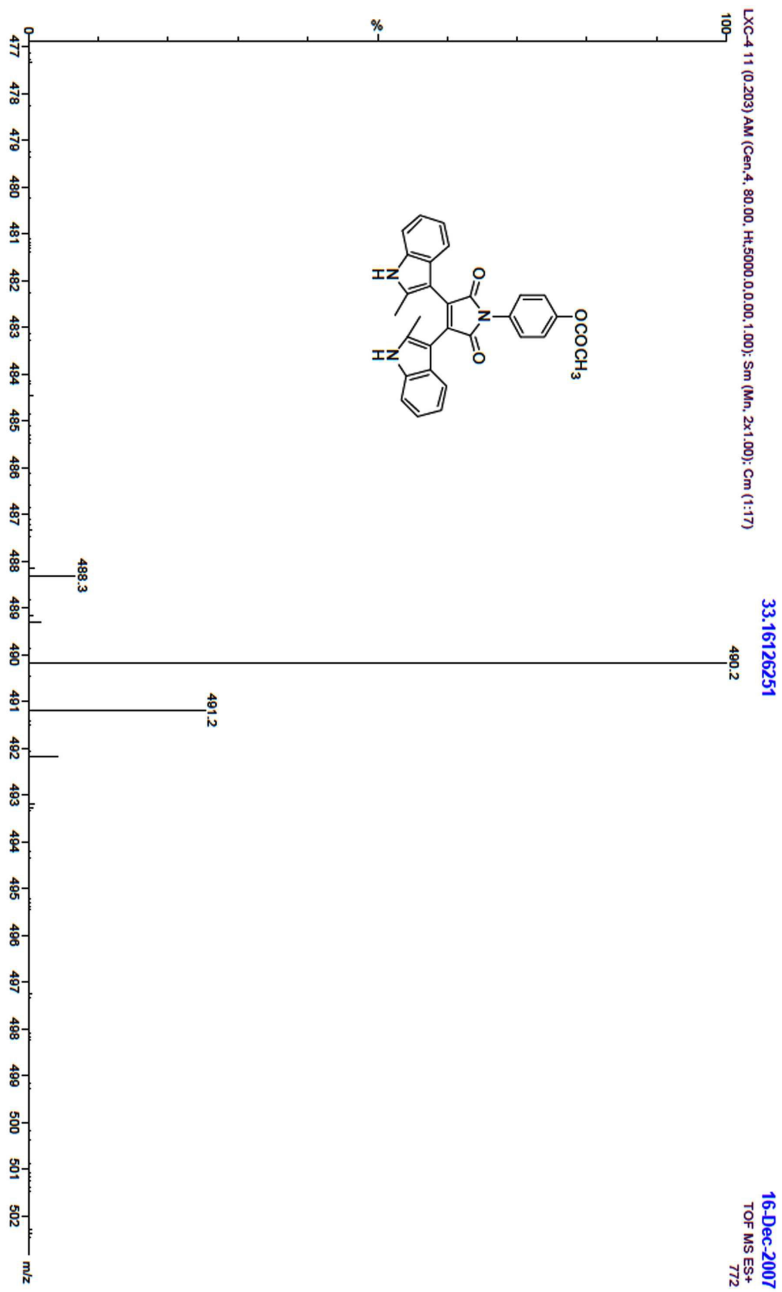
도면16



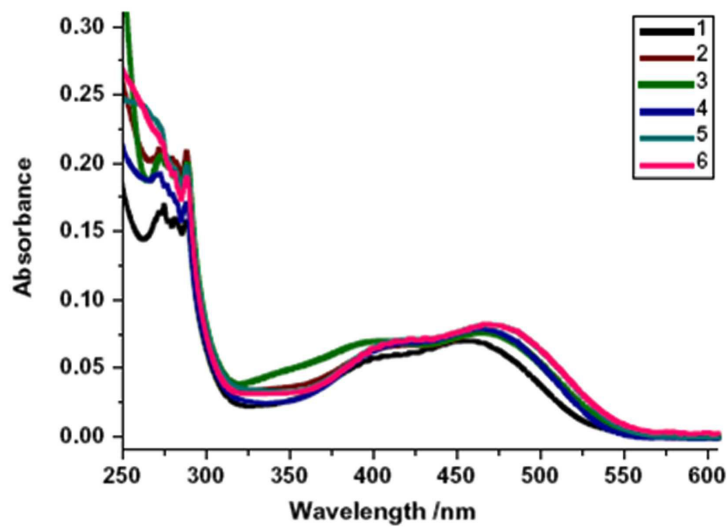
도면17



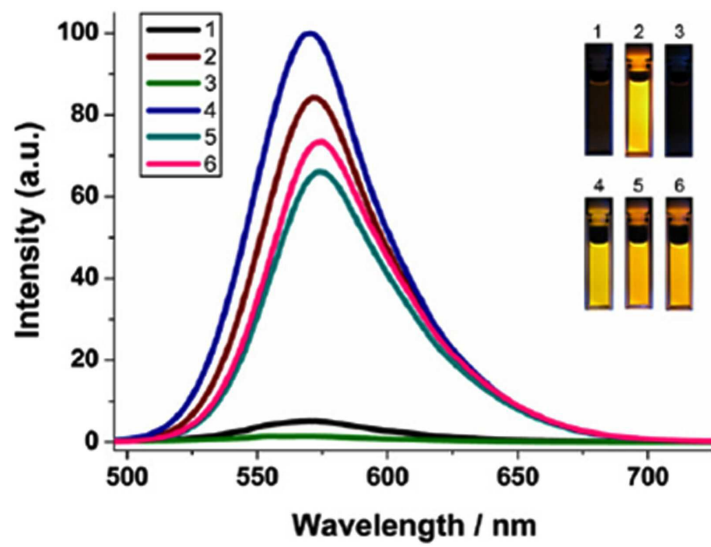
도면18



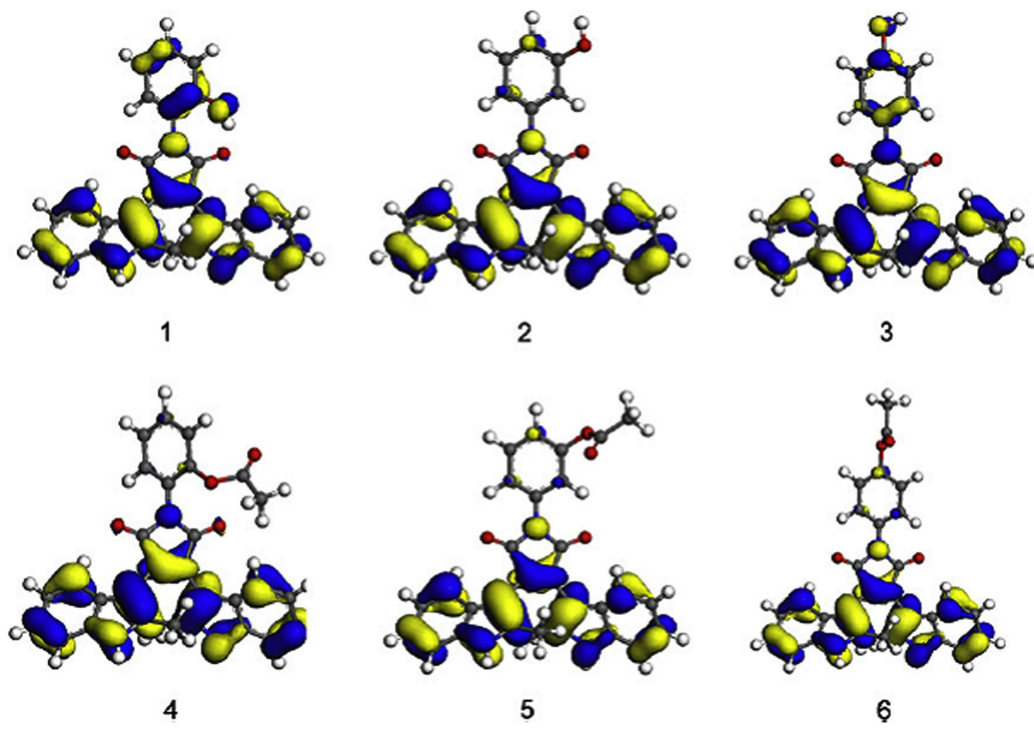
도면19



도면20



도면21



도면22

