(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월11일
(11) 등록번호 10-2251167
(24) 등록일자 2021년05월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 213/30 (2006.01) *C09B 67/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 213/30 (2013.01)
C09B 67/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0156739
(22) 출원일자 2019년11월29일
심사청구일자 2019년11월29일
(56) 선행기술조사문헌
KR101649480 B1

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
손영아
대전광역시 유성구 지족로 343, 211동 2201호(지족동, 반석마을아파트2단지)
랑가라주 사티쉬 쿠마르
대전광역시 유성구 대학로 99, 바이오응용화학연구소(궁동, 충남대학교)
(74) 대리인
원대규

전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 허정오

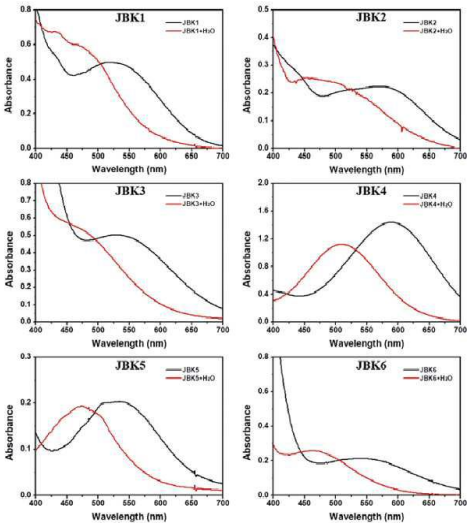
(54) 발명의 명칭 **신규한 베테인계 화합물, 이를 포함하는 염료 조성물 및 이의 용도**

(57) 요 약

본 발명은 신규한 베테인계 화합물, 이를 포함하는 염료 조성물 및 이의 용도에 관한 것으로, 수 변색성, 이온 변색성, 열 변색성 및 용매 변색성의 특징을 모두 가지며, 이를 염료 조성물로 이용 시, 수 변색성, 이온 변색성, 열 변색성 및 용매 변색성의 특성을 모두 가져, 센서로 활용도가 매우 우수하다.

또한, 상기 신규한 베테인계 화합물을 포함하는 고분자 필름은 수 변색성, 이온 변색성, 열 변색성 및 용매 변색성의 특징을 나타낼 수 있다.

대 표 도 - 도1



공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

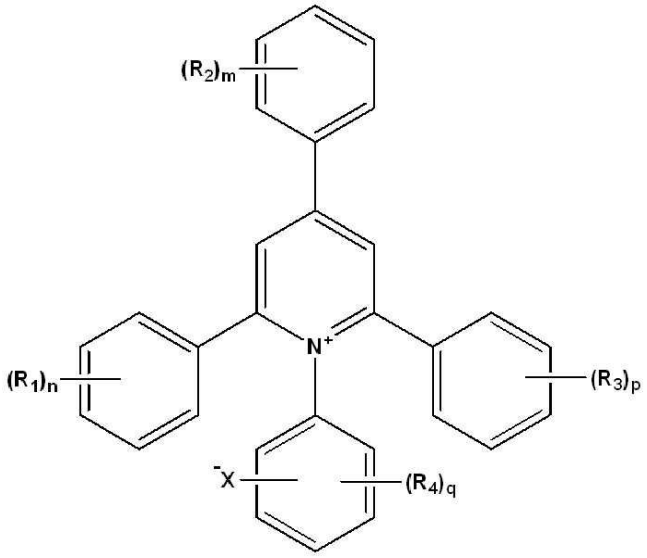
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 베테인 화합물로,

상기 화합물은 수 변색성(Hydrochromism), 이온 변색성(Ionochromism), 열 변색성(Thermochromism) 및 용매 변색성(Solvatochromism)을 갖는

화합물:

[화학식 1]



여기서,

n, m 및 p는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

q는 0 내지 4의 정수이며,

X^-는 음이온성 치환기로 $-O^-$, $-COO^-$, $-R_5COO^-$ 및 $-R_6O^-$로 이루어진 군으로부터 선택되며,

R_1 내지 R_6은 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기 R_1 내지 R_6이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기,

탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

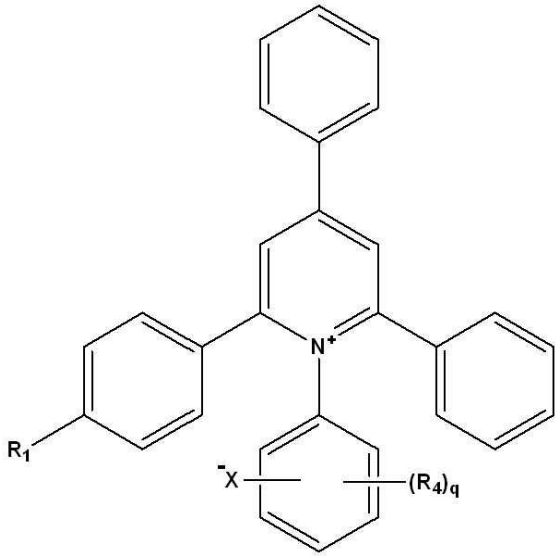
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는

화합물:

[화학식 2]



여기서, X^-, q, R_1 및 R_4는 제1항에서 정의한 바와 같다.

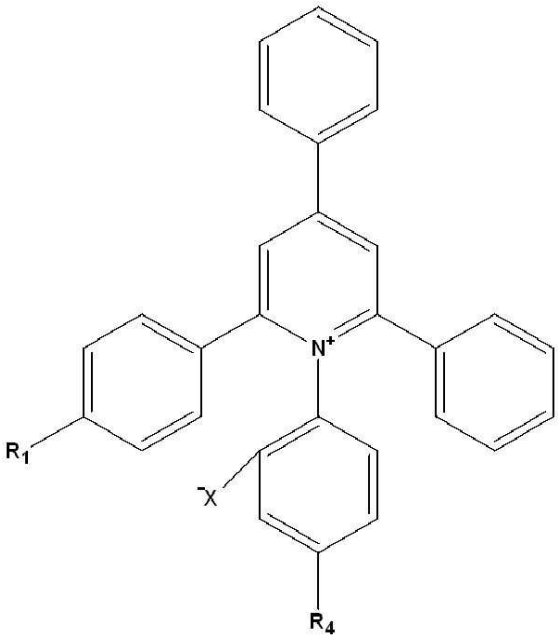
청구항 3

제1항에 있어서,

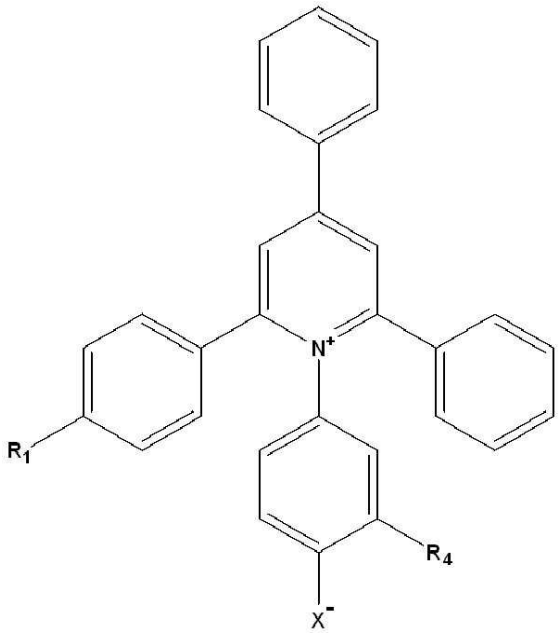
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는

화합물:

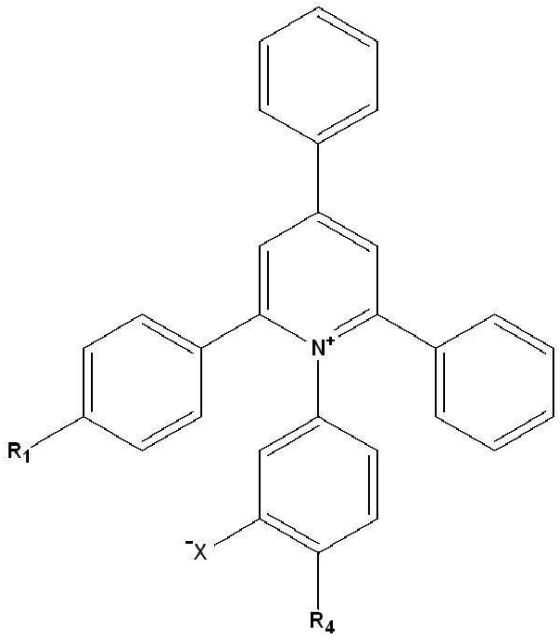
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



여기서,

R_1, R_4 및 X^-는 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 X^-는 음이온성 치환기로 $-O^-$인

화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

R_1 및 R_4는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로겐기인

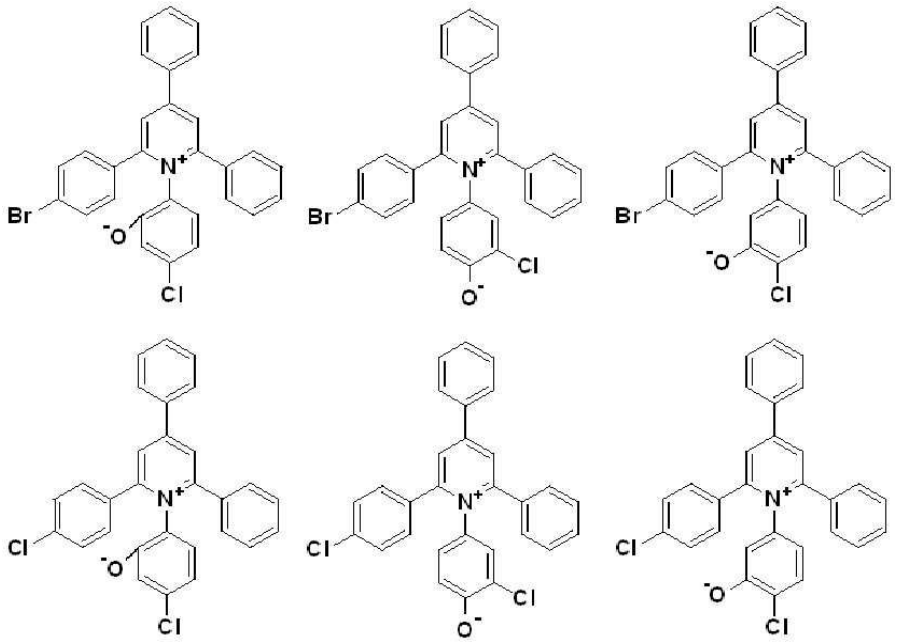
화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는

화합물:



청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는

변색성(Chromism) 염료 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 변색성은 수 변색성(Hydrochromism), 이온 변색성(Ionochromism), 열 변색성(Thermochromism) 및 용매 변색성(Solvatochromism)인

변색성(Chromism) 염료 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는

변색성(Chromism) 고분자 필름.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 고분자는 폴리비닐알코올(Poly vinyl alcohol, PVA), 폴리비닐 피롤리돈(Poly vinyl pyrollidone, PVP), 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene oxide, PEO), 폴리아크릴아마이드(Poly acrylamide, PAAM), 폴리아크릴산(Polye acrylic acid), 폴리스타이렌설포닉산(Poly styrenesulfonic acid, PSSA), 폴리실리식산(Polysilicic acid, PSiA), 폴리포스포릭산(Poly phosphoric acid, PPA), 폴리에틸렌 설포닉산(Polyethylene sulfonic acid, PESA), 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine, PEI), 폴리아마이드아민(Polyamideamine, PAMAM), 폴리아민(Polyamine) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는

변색성(Chromism) 고분자 필름.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 변색성은 수 변색성(Hydrochromism), 이온 변색성(Ionochromism), 열 변색성(Thermochromism) 및 용매 변

색성(Solvatochromism)인

변색성(Chromism) 고분자 필름.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규한 베테인계 화합물, 이를 포함하는 염료 조성물 및 이의 용도에 관한 것으로, 보다 구체적으로 신규한 베테인계 화합물의 색상 변화에 의한 센서로 활용이 가능한 신규 화합물, 이를 포함하는 염료 조성물 및 이의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 변색성(chromism)는 일반적으로 사람의 눈이나 분광 광도계를 사용하여 감지할 수 있는 화학적 화합물의 색 변화와 관련된 가역적 프로세스이다.

[0003] 수 많은 응용으로 인해 변색성은 광(Photo-), 열(Thermo-), 수(Hydro-), 전기(Electro-), 압전(Piezo-), 용매(Solvato-), 역학(Mechano-), 기체(Gaso-), 이온(Iono-) 및 크로노(Chrono-) 변색성과 같은 여러 가지 범주로 구분된다.

[0004] 상기 수 변색성(Hydrochromism)은 물에 대한 고유한 비색 반응을 나타내는 이 현상은 생체 용매용 습도 센서 및 유기 용매의 수분 함량 측정 장치로의 적용이 가능해 다양한 분야로의 적용이 가능하다.

[0005] 상기 이온 변색성(Ionochromism)은 금속의 부식을 감지하는데 유용한 이오노포어(Ionophores)의 존재 시 색상 변화를 나타내는 것으로, 하전 입자의 흐름에 의해 색상 변화가 활성화될 수 있어, 특정 이온의 검출이 필요한 용도로의 활용 가능성이 매우 높다.

[0006] 열 변색성(Thermochromism)은 온도에 반응하는 색 변화 현상이며 잉크, 플라스틱, 페인트 및 섬유 산업에 유용합니다.

[0007] 마지막으로, 용매 변색성(Solvatochromism)은 용매 극성을 갖는 화학 용액의 색상 변화를 설명하며, 이는 센서, 분자 스위치 및 분자 전자 장치에 적용됩니다.

[0008] 종래 수 변색성 화합물 또는 열 변색성 화합물은 다양한 화합물이 존재하는 것이 확인되었고, 그 중에서 플루오란계 화합물, 공액 고분자, 스피로피란계 화합물, 크리스탈 바이올렛, 무기 화합물 등 다양한 염료가 제시되어 왔다.

[0009] 다만, 상기 염료 물질은 수 변색성 또는 열 변색성과 같이 1가지 특성에 색 변화를 나타낼 수 있는 화합물에 관한 것으로, 하나의 화합물에서 다수의 변색성이 나타나는 화합물은 확인되지 않았다.

[0010] 특정 화합물에서 다수의 변색성을 나타낼 수 있다면, 여러 용도의 염료로 복합적으로 사용이 가능함을 의미한다 할 것으로, 복합적인 상황에 적용이 가능한 센서로 사용이 가능하다고 할 것이다.

[0011] 또한, 염료 조성물을 잉크, 페인트 및 지시약과 같은 용도로 사용하는 것이 아닌, 고분자 필름 내 성분으로 사용하더라도, 고분자 내에서 그 특성을 잃지 않고, 변색성을 유지할 수 있는 화합물에 대한 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) KR 10-1649480 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 신규한 베테인계 화합물, 이를 포함하는 염료 조성물 및 이의 용도를 제공하는 것이다.

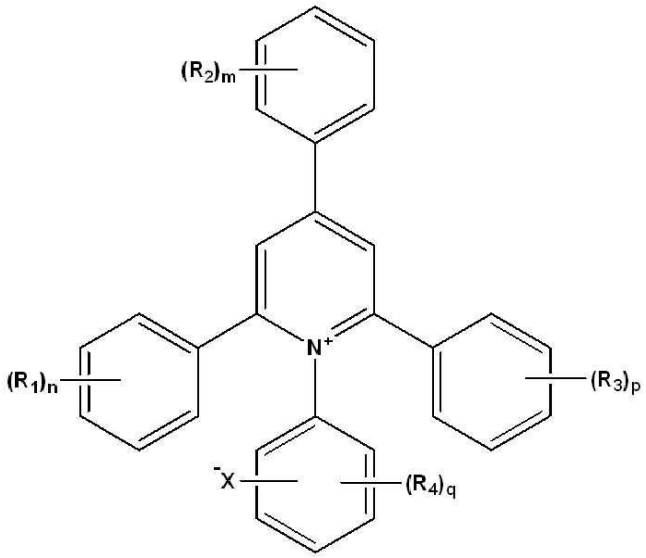
[0014] 본 발명의 다른 목적은 수 변색성, 이온 변색성, 열 변색성 및 용매 변색성의 특징을 모두 가지는 신규한 베테인계 화합물, 이를 포함하는 염료 조성물 및 이의 용도를 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 다른 목적은 수 변색성, 이온 변색성, 열 변색성 및 용매 변색성의 특징을 고분자 필름의 제조가 가능한 신규한 베테인계 화합물, 이를 포함하는 염료 조성물 및 이의 용도를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 베테인 화합물로, 상기 화합물은 수 변색성(Hydrochromism), 이온 변색성(Ionochromism), 열 변색성(Thermochromism) 및 용매 변색성(Solvatochromism)을 갖을 수 있다:

[0017] [화학식 1]



[0018]

[0019] 여기서,

[0020] n, m 및 p는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

[0021] q는 0 내지 4의 정수이며,

[0022] X^-는 음이온성 치환기로 $-O^-$, $-COO^-$, $-R_5COO^-$ 및 $-R_6O^-$로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0023] R_1 내지 R_6은 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0024] 상기 R_1 내지 R_6이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6

내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0025] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 변색성(Chromism) 염료 조성물은 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0026] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 변색성(Chromism) 고분자 필름은 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명에서 "수소"는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0028] 본 발명에서 "할로겐기"는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0029] 본 발명에서 "알킬"은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0030] 본 발명에서 "알케닐(alkenyl)"은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0031] 본 발명에서 "알키닐(alkynyl)"은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0032] 본 발명에서 "아릴"은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴, 플루오닐, 다이메틸플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0033] 본 발명에서 "헤테로아릴"은 탄소수 6 내지 30개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathienyl), 인돌리지닐(indolizinyl), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(purinyl), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0034] 본 발명에서 "아르알킬"은, 아릴 및 알킬이 상기한 바와 같은 아릴-알킬 그룹을 의미한다. 바람직한 아르알킬은 저급 알킬 그룹을 포함한다. 적합한 아르알킬 그룹의 비제한적인 예는 벤질, 2-펜에틸 및 나프탈레닐메틸을 포함한다. 모 잔기에 대한 결합은 알킬을 통해 이루어진다.

[0035] 본 발명에서 "헤테로아릴알킬기"는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.

[0036] 본 발명에서 "축합고리"는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

[0037] 본 발명에서 "인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성한다"는 것은 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 지방족 헤테로고리; 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로고리; 또는 이들의 축합고리를 형성하는 것을 의미한다.

[0038] 본 발명에서 "치환"은 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0039] 본 발명에서 "변색(chromism)"은 내부 또는 외부의 자극에 반응하여 분자 전체의 흡수(Absorption) 또는 방출(Emission) 스펙트럼이 변화를 보이는 것으로, 가역적으로 색이 변하는 색전이 현상을 의미한다.

발명의 효과

[0040] 본 발명의 신규한 베테인계 화합물, 이를 포함하는 염료 조성물 및 이의 용도에 의하면, 수 변색성, 이온 변색성, 열 변색성 및 용매 변색성의 특징을 모두 가지는 신규한 베테인계 화합물을 제공할 수 있다.

[0041] 상기 신규한 베테인계 화합물을 포함하는 염료 조성물은, 수 변색성, 이온 변색성, 열 변색성 및 용매 변색성의 특성을 모두 가져, 센서로 활용도가 매우 우수하다.

[0042] 또한, 상기 신규한 베테인계 화합물을 포함하는 고분자 필름은 수 변색성, 이온 변색성, 열 변색성 및 용매 변색성의 특징을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물의 물 첨가 전과 후의 UV-vis 흡수 스펙트럼 결과에 관한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물의 물 첨가 전과 후의 색상 변화 결과에 관한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 필름의 SEM 사진이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 필름의 제조 방법, 수증기 처리에 의한 색상 변화 결과 및 UV-vis 흡수 스펙트럼 결과에 관한 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물의 금속 염 첨가 전과 후의 UV-vis 흡수 스펙트럼 결과에 관한 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물의 금속 염 첨가 전과 후의 색상 변화 결과에 관한 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물의 온도 변화에 따른 UV-vis 흡수 스펙트럼 결과에 관한 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물의 온도 변화에 따른 색상 변화 결과이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물의 용매 변화에 따른 UV-vis 흡수 스펙트럼 결과에 관한 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물의 용매 변화에 따른 색상 변화 결과이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 베테인 화합물의 구조 및 UV-vis 최대 흡수 값에 대한 측정 결과이다.

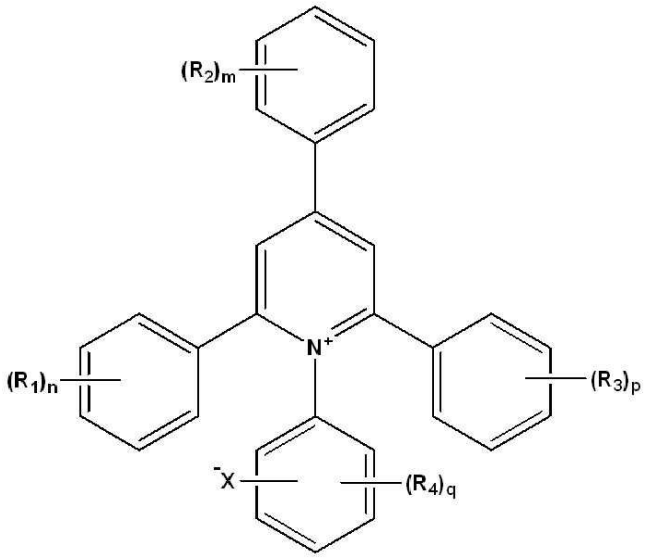
도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 베테인 화합물의 HOMO 및 LUMO에서의 전자 밀도의 분포 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 신규한 베테인 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0046] [화학식 1]



[0047]

[0048] 여기서,

[0049] n, m 및 p는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

[0050] q는 0 내지 4의 정수이며,

[0051] X^-는 음이온성 치환기로 $-O^-$, $-COO^-$, $-R_5COO^-$ 및 $-R_6O^-$로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0052] R_1 내지 R_6은 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

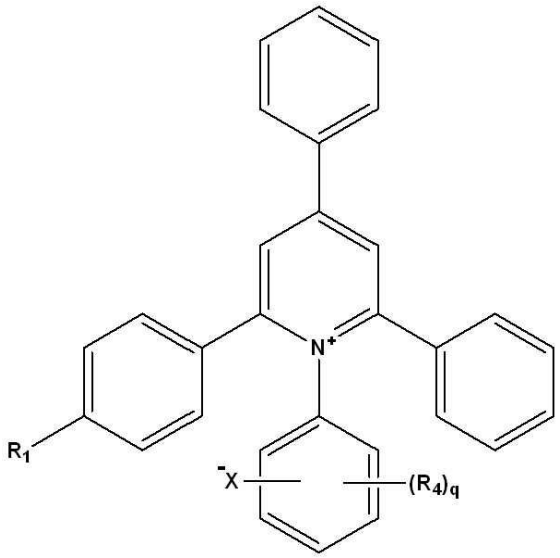
[0053] 상기 R_1 내지 R_6이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0054] 상기 화합물은 수 변색성(Hydrochromism), 이온 변색성(Ionochromism), 열 변색성(Thermochromism) 및 용매 변색성(Solvatochromism)을 갖는 것을 특징으로 하여, 용액 내 물 첨가 시, 색상이 변화하며, 특정 이온과 반응시에도 색상이 변화하며, 온도 변화에 의해서도 색상이 변화하고, 용매의 변화에 따라서도 색상이 변화한다.

[0055] 특정 변색성을 갖는 화합물은, 수 변색성, 이온 변색성, 열 변색성 또는 용매 변색성과 같은 1 종류의 변색 특성을 가지는 것을 특징으로 하지만, 본 발명의 신규한 베테인 화합물은 수 변색성, 이온 변색성, 열 변색성 및 용매 변색성을 동시에 갖는 것을 특징으로 한다.

[0056] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0057] [화학식 2]

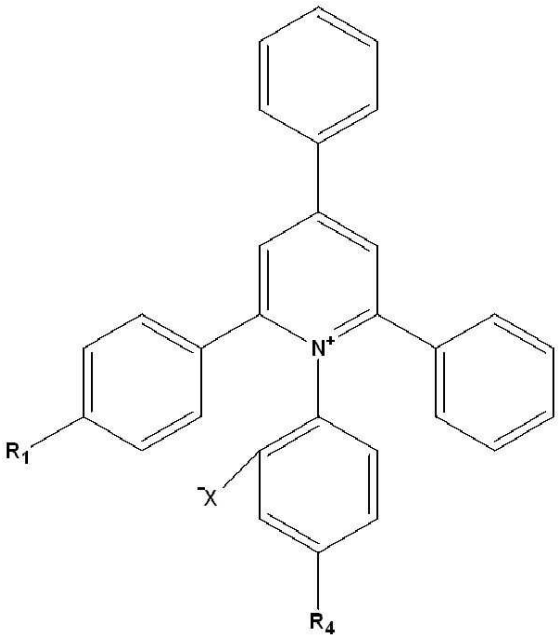


[0058]

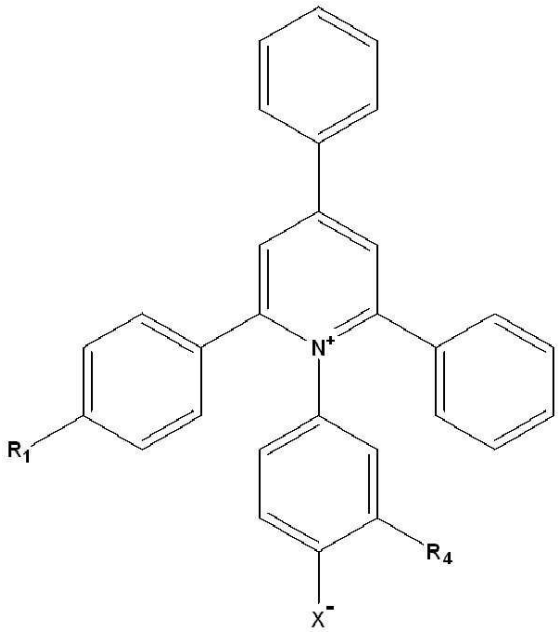
[0059] 여기서, X^-, q, R_1 및 R_4는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0060] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물일 수 있다:

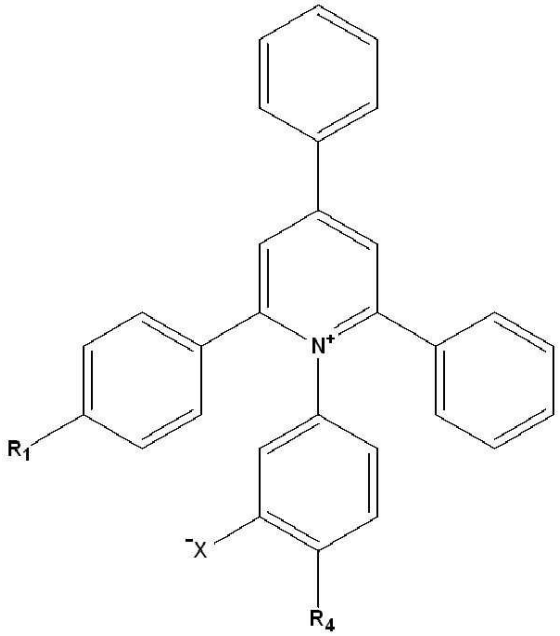
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



여기서,

R_1, R_4 및 X^-는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0061] 삭제

[0062] 삭제

[0063] 삭제

[0064] 삭제

[0065] 삭제

[0066] 삭제

[0067] 삭제

[0068] 삭제

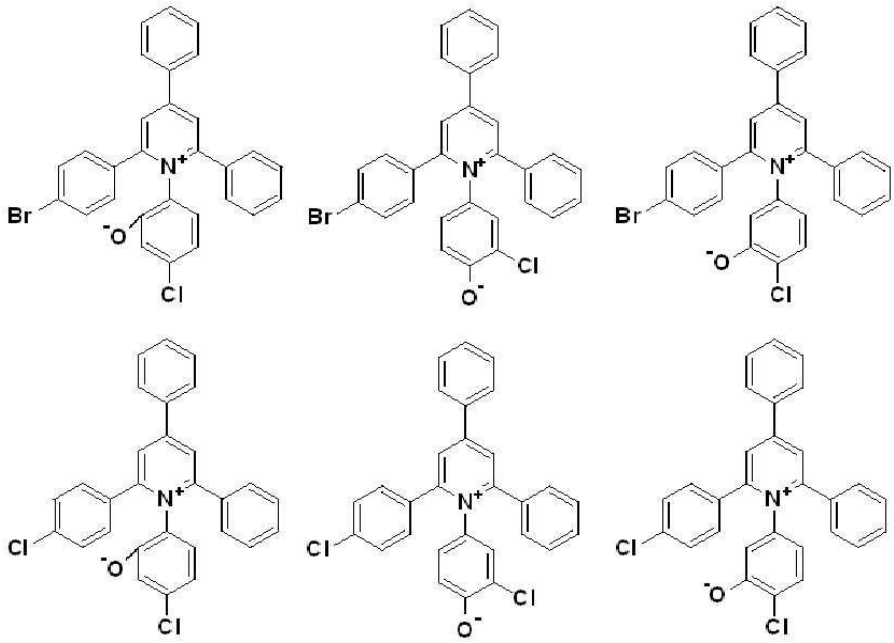
[0069] 삭제

[0070] 삭제

[0071] 상기 X^-는 음이온성 치환기로 $-O^-$이며, R_1 및 R_4는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로겐기일 수 있다.

[0072] 보다 바람직하게, R_1은 -Br 또는 -Cl이며, R_4는 -Cl이지만 상기 예시에 국한되지 않고, 변색 특성을 나타낼 수 있는 치환기는 제한 없이 모두 사용 가능하다.

[0073] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:

[0074] 

[0075] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 변색성(Chromism) 염료 조성물은 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0076] 상기 변색성은 수 변색성(Hydrochromism), 이온 변색성(Ionochromism), 열 변색성(Thermochromism) 및 용매 변색성(Solvatochromism)이다.

[0077] 상기 염료 조성물은 용매에 상기 화합물을 혼합한 것으로, 물의 첨가에 따라 색상이 변화될 수 있다.

[0078] 보다 구체적으로, 염료 조성물에 물을 첨가함으로써 발생하는 흡수 변화는 분자간 용매-용매 상호 작용(intermolecular solvent-solvent interactions)에 기인하는 상승 효과에 기초하여 설명되며, 이는 두 용매와는 별도로 새로운 용매 시스템을 생성하고 매체의 극성이 증가함에 른 것으로, 주로 물이 페놀레이트 그룹(phenolate group)의 산소와 강한 수소 결합을 만들기 때문이다.

[0079] 이때, 염료 조성물의 용매는 종류에 한정하지 않고 제한 없이 모두 사용이 가능하다. 바람직하게 상기 용매는 클로로포름, DMF, 아세토나이트릴, 아세톤, 디클로로메탄 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 상기 용매에 국한되지 않는다.

[0080] 상기 염료 조성물의 제조에 사용되는 용매는 극성이 증가함에 따라 수 변색 특성도 증가한다.

[0081] 상기와 같은 염료 조성물의 특성을 이용하여, 물과 접촉 시 경고 문구가 나타나거나, 특정 이미지가 나타나도록 사용이 가능하다. 이에, 상기 화합물을 용매에 용해시킨 후, 염색 또는 코팅 등의 방식으로 활용이 가능하여, 잉크, 페인트 및 지시약과 같은 용도로의 활용이 가능하다.

[0082] 상기 용도는 물 감지 센서로 역할을 수행할 수 있다.

[0083] 상기 염료 조성물은 수 변색성 이외에 이온 변색 특성을 가질 수 있다.

[0084] 상기 이온 변색 특성은 용액 내 금속 염이 첨가되면, 색상이 변화되는 것으로, 상기 금속 염은 LiI, NaI, KI, RbI, CaI_2 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 상기 예시에 국한되지 않는다.

[0085] 상기 염료 조성물의 색상 변화는 상기 염료 조성물 내에 금속 염이 첨가되더라도, 염료 조성물 내 화합물은 화학적 구조를 유지하는 반면, 용매 성분의 내부 미세 구조가 변한다. 이러한 방식으로, 염료의 용매 극성 및 이온 강도가 분자 내 전하 이동으로 인해 영역에서 UV-가시광선 스펙트럼에 영향을 미쳐, 색상 변화를 나타낼 수 있다.

[0086] 상기 염료 조성물은 열의 변화에 따라 색상 변화가 나타날 수 있다. 열 변색 특성은 염료 조성물 내 화합물의 구조적 형태의 변화 및 용매 비유전율의 조합으로 인한 결과이다.

[0087] 즉, 색상 변화는 화합물 분자가 분자 단위의 환경에서 미세한 구조적 형태의 변화가 발생하게 되고, 이러한 작은 변화로 인해, 색상 변화가 일어나게 되어, 열 변색 특성을 나타낼 수 있다 할 것이다.

[0088] 마지막으로 상기 염료 조성물은 용매 변색 특성을 가질 수 있다. 용매 변색 특성은 서로 다른 용매 극성을 가진 염료의 분쇄 및 여기 상태의 불균일하고 차등적인 용매화에 의한 색상의 변화이다. 이 변칙적 변화의 원인은 용액 상태에서 가능한 많은 수의 형태이성질체(conformer) 사이의 작은 에너지 차이 일 수 있으며, 때로는 베테인 염료 내 분자 구조의 작은 변화가 전자 스펙트럼에 차이를 나타냄에 따른 색상 변화일 수 있다.

[0089] 본 발명의 일 실시예에 따른 변색성(Chromism) 염료 조성물은, 상기 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 변색성은 수 변색성(Hydrochromism), 이온 변색성(Ionochromism), 열 변색성(Thermochromism) 및 용매 변색성(Solvatochromism)일 수 있다.

[0090] 상기 염료 조성물은, 본 발명의 신규한 베테인 화합물 및 용매를 포함할 수 있으며, 상기 용매는 아세톤(Acetone), 아세토나이트릴(Acetonitrile), 에테르(ether), 엔-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸폼아미드(Dimethylfomamide), 디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide), 자일렌(Xylene), 벤젠(Benzene), 클로로폼(Chloroform), 톨루엔(Toluene), 테트라하이드로퓨란(THF), 글리세린(Glycerin), 에틸렌글리콜(Ethylene glycol), 디메틸피롤리돈(Dimethylpyrrolydone), 사이클로헥산(Cyclohexane), 디메틸술폭사이드(Dimethyl sulphoxide) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 상기 예시에 국한되지 않는다.

[0091] 상기 염료 조성물은 염색 또는 날염의 용도로 사용이 가능하며, 잉크, 페인트 및 지시약과 같은 제품으로 활용이 가능하다.

[0092] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 변색성(Chromism) 고분자 필름은 상기 신규한 베테인 화합물을 포함할 수 있다.

[0093] 상기 변색성 고분자 필름은, 본 발명의 일 실시예에 따른 신규한 베테인 화합물 및 고분자 레진을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0094] 상기 고분자 레진은 폴리비닐알코올(Poly vinyl alcohol, PVA), 폴리비닐 피롤리돈(Poly vinyl pyrollidone, PVP), 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene oxide, PEO), 폴리아크릴아마이드(Poly acrylamide, PAAM), 폴리아크

릴산(Polye acrylic acid), 폴리스타이렌설포닉산(Poly styrenesulfonic acid, PSSA), 폴리실리식산(Polysilicic acid, PSiA), 폴리포스포릭산(Poly phosphoric acid, PPA), 폴리에틸렌 설포닉산(Polyethylene sulfonic acid, PESA), 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine, PEI), 폴리아마이드아민(Polyamideamine, PAMAM), 폴리아민(Polyamine) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 PEO이지만 상기 예시에 국한되지 않는다.

[0095] 본 발명의 변색성 고분자 필름은, 고분자 레진에 신규한 베테인 화합물을 혼합하고, 이를 필름 형태로 가공하여 제조하는 것으로, 고분자 레진 내에 신규한 베테인 화합물이 포함됨에 따라, 앞선 변색 특성이 나타나는 것을 특징으로 한다.

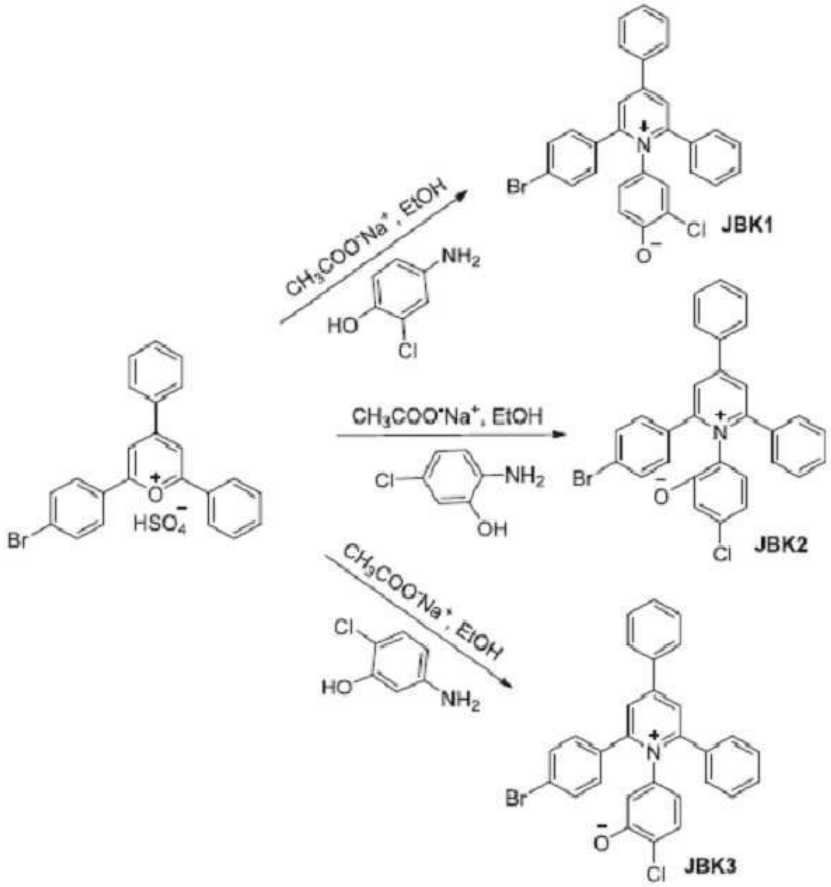
[0096] 보다 구체적으로 상기 변색 특성은, 수 변색성(Hydrochromism), 이온 변색성(Ionochromism), 열 변색성(Thermochromism) 및 용매 변색성(Solvatochromism)으로, 바람직하게는 수 변색성이지만, 고분자 필름 내 베테인 화합물로 인한 변색 특성이 그대로 유지되는 것이다.

[0097] 본 발명의 변색성 고분자 필름에 수증기가 접하게 되면, 고분자 필름 내 포함된 베테인 화합물의 색상 변화로 인해, 고분자 필름의 색상이 변화될 수 있다.

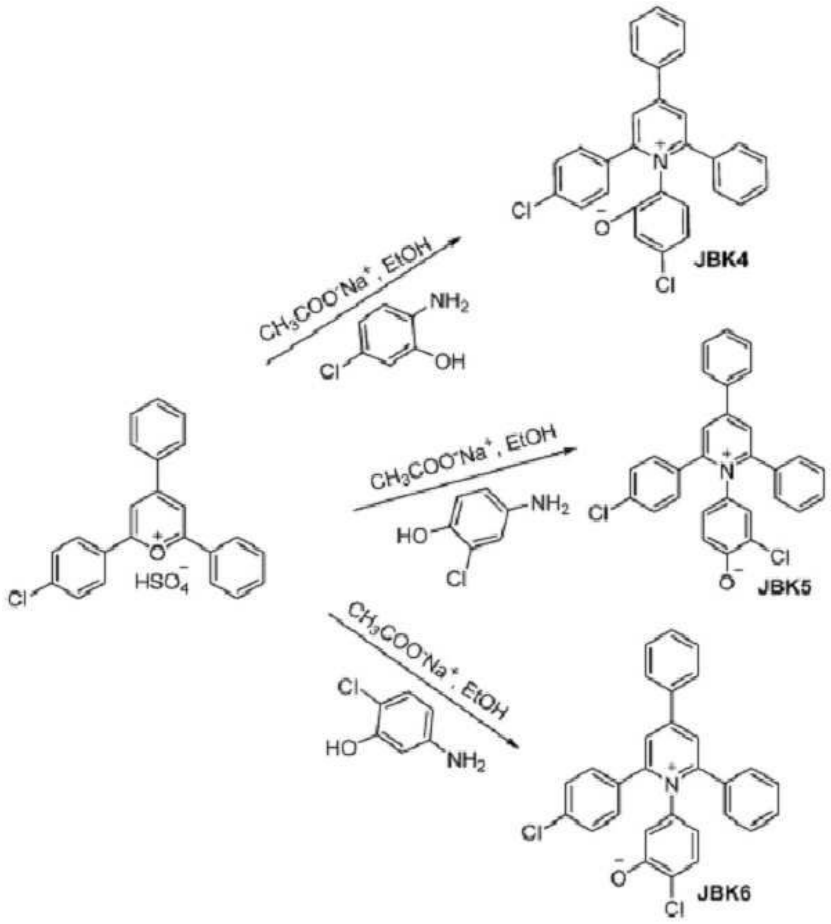
[0098] 상기 변색성 고분자 필름은, 플렉서블 고분자 필름으로 활용이 가능하고, 매우 미세한 양의 수분도 감지하여 센서로 활용이 가능하다는 점에서, 사람의 땀 구멍 맵핑(mapping)의 용도로 활용이 가능할 수 있다.

[0099] 상기 용도 이외에, 플렉서블 고분자 필름으로, 변색 특성을 이용할 수 있는 용도는 제한 없이 모두 사용이 가능하다.

[0100] **신규한 베테인 화합물의 제조**



[0101]



[0102]

[0103] 할로겐-치환된 2,4,6-트리페닐피릴륨 수소 설페이트(halogen-substituted 2,4,6-triphenylpyrylium hydrogen sulfate, 2mmol), 클로로-치환 아미노페놀(chloro-substituted aminophenol, 2mmol) 및 무수 소듐 아세테이트(anhydrous sodium acetate, 6mmol)의 혼합물을 10mL의 에탄올에 용해하였다.

[0104] 상기 혼합물을 3시간 동안 환류시키고 냉각하였다. 이후, 반응 혼합물을 10 mL의 5% 수산화 나트륨 수용액을 사용하여, 염기화하고, 15분 동안 교반하였다. 이후, 상기 반응 혼합물을 100mL의 물에 붓고 DCM(2100mL)로 추출하였다. 합성한 유기층을 황산나트륨상에서 건조하였다.

[0105] 이후, 용매는 회전 증발기를 이용하여 제거하고 적색 고체를 수득 하였다. 상기 고체는 물/에탄올을 이용하여 재결정화 하였다. 상기 혼합물는 밤새 고진공 조건 하(under a high vacuum overnight), P_2O_5상에서 건조하였다.

[0106] 베타인 염료를 합성하기 위해, 2,4,6-트리페닐피릴륨(2,4,6-triphenylpyrylium)의 바이설페이트 염(bisulfate salt)으로 제조하였다. JBK1 내지 3은 트리페닐피릴륨 염(triphenylpyrylium salt)의 브로모 유도체(bromo derivative)로부터 제조하였고, JBK4 내지 6은 트리페닐피릴륨 염(triphenylpyrylium salt)의 클로로 유도체(chloro derivative)로부터 제조하였다.

[0107] 상기 합성된 JBK 1 내지 6의 NMR, ESI-MS 및 UV-가시광 스펙트럼 측정 결과는 하기와 같다.

[0108] 4-(2-(4-bromophenyl)-4,6-diphenylpyridin-1-ium-1-yl)-2-chlorophenolate (JBK1)

[0109] 수율: 0.909 g, 89%, mp 207 내지 209 ℃.

[0110] ^{1}H NMR (600 MHz, DMSO-d6): d 8.48 (s, 2H), 8.28-8.19 (m, 2H), 7.70-7.32 (m, 12H), 6.70 (d, J ¼ 8.3 Hz, 1H), 6.02-5.94 (m, 1H), 5.76 (d, J ¼ 8.3 Hz, 1H) ppm;

[0111] ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO-d6): d 157.5, 156.4, 154.2, 134.6, 133.5, 132.8, 131.9, 130.5, 129.7, 129.4, 129.2, 128.8, 128.5, 127.6, 125.7, 125.3, 125.1, 123.5, 119.7.

[0112] HRMS (ESI-MS) m/z calcd for $C_{29}H_{20}BrClNO$ $[M+H]^+$: 512.0417, found 512.0432.

[0113] 2-(2-(4-bromophenyl)-4,6-diphenylpyridin-1-ium-1-yl)-5-chlorophenolate (JBK2)

[0114] 수율: 0.889g, 87%, mp 200-202℃.

[0115] ^{1}H NMR (600 MHz, DMSO-d6): d 8.51 (s, 2H), 8.33-8.23 (m, 2H), 7.69-7.34 (m, 12H), 6.68 (d, J ¼ 8.1 Hz, 1H), 6.12-6.05 (m, 1H), 5.90-5.81 (m, 1H) ppm;

[0116] ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO-d6): d 155.9, 154.7, 154.5, 137.9, 133.4, 133.0, 132.6, 132.7, 132.2, 131.4, 130.7, 129.5, 129.3, 128.6, 128.2, 127.8,125.8,125.2,125.1,124.0,123.5,118.5 ppm;

[0117] HRMS (ESI-MS) m/z calcd for $C_{29}H_{20}BrClNO$ $[M+H]^+$: 512.0417, found 512.0425.

[0118] 5-(2-(4-bromophenyl)-4,6-diphenylpyridin-1-ium-1-yl)-2-chlorophenolate (JBK3)

[0119] 수율: 0.858g, 84%, mp 207-209℃.

[0120] ^{1}H NMR (600 MHz, DMSO-d6): d 8.63 (s, 2H), 8.42-8.31 (m, 2H), 7.80-7.20 (m, 12H), 7.16 (d, J ¼ 8.3 Hz, 1H), 6.86-6.77 (m, 1H), 6.18 (d, J ¼ 8.3, 1H) ppm;

[0121] ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO-d6): d 157.1, 155.7, 154.6, 141.3, 136.5, 133.4, 133.0, 132.7, 131.6, 131.0, 129.6, 129.4, 128.2, 127.7, 125.8, 124.9, 125.0, 123.4, 120.5, 116.7 ppm;

[0122] HRMS (ESI-MS) m/z calcd for $C_{29}H_{20}BrClNO$ $[M+H]^+$: 512.0417, found 512.0435.

[0123] 2-Chloro-4-(2-(4-chlorophenyl)-4,6-diphenylpyridin-1-ium-1-yl)phenolate (JBK4)

[0124] 수율: 0.779g, 83.5%, mp 202-204℃.

[0125] ^{1}H NMR (600 MHz, DMSO-d6): d 8.53-8.49 (m, 2H), 8.30-8.27 (m, 2H), 7.69-7.60 (m, 3H), 7.52-7.39 (m, 9H), 6.85 (d, J ¼ 3.0 Hz, 1H), 6.53-6.49 (m, 1H), 5.75 (d, J ¼ 9.0, 1H) ppm;

[0126] ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO-d6): d 155.9, 154.7,154.4,137.9,134.6,133.4,132.3,132.1,131.2,129.7,129.5,129.3, 128.8, 128.6, 128.3, 128.1, 127.7, 127.2, 125.7, 125.2, 125.0, 118.5 ppm;

[0127] HRMS (ESI-MS) m/z calcd for $C_{29}H_{20}Cl_2NO$ $[M+H]^+$: 468.0922, found 468.0933.

[0128] 5-Chloro-2-(2-(4-chlorophenyl)-4,6-diphenylpyridin-1-ium-1-yl)phenolate (JBK5)

[0129] 수율: 0.794g, 85%, mp 205-207℃.

[0130] ^{1}H NMR (600 MHz, DMSO-d6): d 8.53-8.50 (m, 2H), 8.32-8.29 (m, 2H), 7.69-7.45 (m, 12H), 6.90 (d, J ¼ 8.2 Hz, 1H), 6.19-6.14 (m, 1H), 5.93 (d, J ¼ 6.9 Hz, 1H) ppm;

[0131] ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO-d6): d 157.0, 155.7, 154.3, 134.4, 133.6, 133.4, 132.5, 132.1, 131.3, 129.5, 129.4, 128.5, 128.3, 128.0, 127.9,127.5,125.0,124.9,120.8,117.0 ppm.

[0132] HRMS (ESI-MS) m/z calcd for $C_{29}H_{20}Cl_2NO$ $[M+H]^+$: 468.0922, found 468.0932.

[0133] 2-Chloro-5-(2-(4-chlorophenyl)-4,6-diphenylpyridin-1-ium-1-yl)phenolate (JBK6)

[0134] 수율: 0.808g, 86.5%, mp 203-205℃.

[0135] ^{1}H NMR (600 MHz, DMSO-d6): d 8.53-8.49 (m, 2H), 8.30-8.27 (m, 2H), 7.72-7.38 (m, 12H), 6.66 (d, J ¼ 8.1 Hz, 1H), 6.05 (d, J ¼ 2.6 Hz, 1H), 5.84-5.81 (m, 1H), ppm;

[0136] ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO-d6): d 155.9,154.7,154.4,137.9,

134.6,133.4,132.3,132.1,131.2,129.7,129.5,129.3,128.6,127.8,127.7, 125.2, 125.1, 124.0, 118.5 ppm;

[0137] HRMS (ESI-MS) m/z calcd for $C_{29}H_{20}Cl_2NO$ $[M+H]^+$: 468.0922, found 468.0932.

[0138] **실험 조건**

[0139] 사용된 모든 유기 용매 및 분석 및 분광 등급을 가진 모든 시약은 상업적으로 구입하여 달리 명시하지 않는 한 수령한 대로 사용하였다.

[0140] AVANCE III 600 분광계(일본 아키시마)를 ^{1}H 및 ^{13}C NMR 분광법에 대해 각각 600 및 150 MHz에서 작동하였다. 용매로서 DMSO-d6을 사용하였고, 스펙트럼 분석을 위해 Alice 4.0 소프트웨어를 사용하였다.

[0141] 모든 화합물의 화학적 이동 (d 값)은 내부 표준 (Me4Si)으로부터 백만 분의 일 (ppm) 다운필드로 설정하였다.

[0142] 1290 무한대 II/트리플 TOF 5600 플러스 질량 분석기를 사용하여 HRMS 스펙트럼을 수득하였다. UV-vis 흡수 스펙트럼은 Agilent 8453 분광 광도계를 사용하였다. 고체 UV-vis 스펙트럼은 Shimadzu SolidSpec-3700 기기를 사용하여 측정하였다. TA 기기 DSC 2010을 사용하여 융점을 측정하였다.

[0143] **실험 방법 및 결과**

[0144] **용액 상태인 염료의 수 변색 특성 확인**

[0145] 아세톤(1×10^{4}M)에 용해한 6mL의 염료 용액에 0.2mL의 물을 첨가하였다. 물을 아세톤 염료 용액에 첨가한 후, UV-visible 흡수 스펙트럼에서 청색 이동이 관찰되었다.

[0146] 아세톤에 용해한 JBK1은, 물을 첨가한 후 적색에서 황색으로 색상이 변하면서 흡수 최대 값이 525에서 475nm로 이동하였다.

[0147] 아세톤에 용해한 JBK2는 밝은 갈색에서 황색으로 변하면서 흡수 최대 값이 540에서 480 nm로 이동하였다.

[0148] JBK3은 흡수 최대값이 545에서 475nm로 이동하면서, 짙은 갈색에서 짙은 노랑으로 변하는 것이 관찰되었다.

[0149] JBK4는 청색으로 595 nm에서 최대 흡수를 나타냈고, 물을 첨가한 후, 적색 변화하며, 508 nm로 청색-시프트(blue-shifted) 하였다.

[0150] JBK5는 진한 갈색에서 황색으로 변색되면서 흡수 최대 값이 540에서 465 nm로 이동하였다.

[0151] JBK6는 550 nm의 최대 흡수 값을 갖는 암갈색 용액이며, 물을 첨가한 후, 최대 흡수값이 465 nm로 이동하면서 황색으로 변화하였다(도 1).

[0152] 본 발명의 염료 조성물에 대한 수 변색 특성을 추가로 확인하기 위해, 일반적인 극성 용매를 사용하여 추가 실험을 진행하였다. 본 발명의 염료 조성물은 각기 다른 용매에서 색상의 변화가 나타났으며, 이는 모든 용매에서 수 변색성을 나타냄을 의미한다고 할 것이다.

[0153] 도 2와 같이 아세톤에서 DMSO로 용매의 극성이 증가함에 따라 수 변색 특성도 증가하였다. 상기 도 2는 본 발명의 염료 조성물을 이용하여 관찰될 수 있는 넓은 범위의 수 변색 특성에 관한 것이다.

[0154] 상기 실험 결과는 본 발명의 신규한 베타인 화합물을 포함하는 염료 조성물이 물에 의해 효과적으로 용매화됨을 의미한다고 할 것이다.

[0155] 또한, 상기 실험 결과를 토대로, 본 발명의 수 변색성 베타인 염료 조성물은 가역적이며, 물-촉발 이미징과 관련된 응용 제품에 유용하게 적용될 수 있음을 의미한다고 할 것이다.

[0156] **고분자 필름내의 수 변색 특성 평가**

[0157] 3mL의 클로로포름에 JBK 4(20 mg) 및 폴리에틸렌 옥사이드(100 mg) (polyethylene oxide, PEO, MW ¼ 200 K)을 용해하고, 실온에서 2시간 동안 교반 하여 균일한 용액을 제조하였다.

[0158] 상기 제조된 균일한 용액은 200mm 직경의 유리 페트리(Petri) 접시(dish)에 옮긴 후, 실온에서 8시간 동안 진공 상태 하에서 건조하였다. 폴리머에 포함된 베타인은 SEM 분석으로 확인하였다(도 3).

[0159] JBK4를 포함하는 PEO 필름은 청색을 나타내고, 수증기(가습기에 의해 생성된 수증기)와 접하면 가역적인 방식으

로 즉각적인 색상 변화가 나타났다.

[0160] 이는 본 발명의 신규한 베테인 화합물을 이용하여 고분자 필름으로 제조할 경우에도 우수한 수 변색 감지 특성을 나타냄을 의미한다 할 것이다.

[0161] 상기 청색의 플렉서블 중합체 필름은 수증기를 분무한 후, 흡수 최대 값이 652 nm에서 590 nm로 이동하고, 색상은 청색에서 적색으로 변하여, 수 변색성을 나타냈다(도 4).

[0162] 상기 결과에 의해 베타인 염료를 포함하는 고체 상태에서도 액체 상태와 같이 수 변색 특성을 나타냄을 확인하였다.

[0163] 상기와 같이 제조된 중합체 필름은 유연한 성질을 가져, 다양한 용도로 활용이 가능하며, 특히, 사람의 땀 구멍 매핑을 위한 센서로 유용하게 활용될 수 있다.

[0164] **이온 변색 특성의 평가**

[0165] LiI, NaI, KI, RbI 및 CaI_2와 베타인 염료의 이온 변색 특성을 조사하였다.

[0166] 실험 시 용매의 높은 비유전율, 염과의 강한 용매화 특성 및 분자간 수소 결합을 피하기 위해, 용매로 아세토나이트릴을 이용하였다.

[0167] 본 발명의 염료 조성물이 용해된 아세토나이트릴 용액(110M)에 염 용액(110M)을 첨가하고, 전하 전달 밴드의 단파장(hypsochromic) 이동을 관찰하였다(도 5).

[0168] 도 5에 따르면, 금속 염의 첨가에 따른 색상 변화를 확인할 수 있다. 상기 이온 변색 효과는 유효 양이온 전하(이온 전하/반지름), 즉 루비듐에서 칼슘 염으로 증가함에 따라 증가하였다($Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+ < Ca_2^+$).

[0169] 도 6에 따르면, JBK1에서 JBK6까지, 모든 염료는 염 첨가 시 적색 또는 적갈색에서 황색으로 변하였다.

[0170] 베타인 염료는 금속 염과 만나게되면 이온 변색 특성을 나타낼 수 있다. 이러한 이온 변색성은 염료 내 화합물 자체는 염이 첨가될 때 화학적 구조를 유지하는 반면, 용매 성분의 내부 미세 구조가 변하는 것을 확인하였다.

[0171] 이러한 방식으로, 염료 조성물 내 용매 극성 및 이온 강도의 변화로 인해, 분자 내 전하 이동이 발생하게 되고, 이러한 분자 내 전하 이동으로 인한 영역에서 UV-가시광선 스펙트럼에 영향을 미쳤다. 이러한 특성을 이용하면, 금속 염 및 폴리(에틸렌 옥사이드) 올리고머를 포함하는 베타인 염료는 고성능 이온 전도성 매트릭스의 설계에 유용하게 활용될 수 있다.

[0172] **열 변색 특성의 평가**

[0173] UV-visible 분광법과 시각적인 색상 변화를 사용하여 클로로포름(1×10^4M) 내에서의 온도 변화에 따른, 베타인 염료를 관찰하여 열 변색성을 확인하였다(도 7 및 8).

[0174] JBK1에서 JBK6까지, 온도가 50℃에서 10℃로 감소함에 따라, 모든 화합물은 가역적 색 변화를 갖는 블루 시프트를 나타냈다. 이러한 현상은 본 발명의 베타인 화합물의 분자상 치환기로 인한 것으로, 상기 분자 상 치환기가 열 변색 특성 상 중요한 역할을 한다.

[0175] JBK1의 경우, 50 ℃에서 10 ℃로 냉각 시, 최대 흡수 값이 570에서 550nm로 이동하고, 자주색에서 적색으로 색상 변화가 발생하였다.

[0176] JBK2의 경우, 50℃에서 10℃로 냉각 시, 최대 흡수 값이 590에서 555nm로 이동하고, 녹색에서 분홍색으로 색상 변화가 발생하였다.

[0177] JBK3은 경우, 50℃ 에서 10 ℃로 냉각 시, UV-가시광 흡수 스펙트럼에서 80nm 청색 이동(hypsochromic shift)이 일어나고, 청색에서 적색으로의 색상의 변화가 나타냈다.

[0178] 동일한 온도 변화 조건에서, JBK4는 최대 흡수값이 630에서 600nm로 이동하고, 남색에서 파란색으로 색상 변화가 발생하였다.

[0179] JBK5의 용액을 동일한 조건 하에서 냉각시키면 590에서 550nm으로 파장이 이동하고 녹색에서 적자색으로 색상이 변화하였다.

[0180] 마지막으로, JBK6의 경우, 최대 흡수 값이 590에서 560nm로 이동하고, 녹색에서 자주색으로 색상이 변화하였다.

[0181] 온도를 감소시킴으로써, 이러한 청색 이동(hypsochromic shift)은 음의 열 변색과 일치하였다. 상기 염료의 열 변색 특성은 염료의 구조적 형태의 변화 및 용매의 비유전율의 조합으로 인한 결과이다. 이러한 색 변화는 염료 분자의 분자 환경에서의 작은 변화가 열 변색 감지 특성에 큰 변화를 일으킬 수 있음을 의미한다 할 것이다.

[0182] **용매 변색 특성의 평가**

[0183] 본 발명의 신규한 베타인 염료 조성물의 용매 변색 특성을 UV-vis 흡수(도 9) 및 용매(클로로포름, DMF, 아세톤, EtOH, 아세토나이트릴 및 디클로로 메탄)하에서의 색상 변화로 조사하였다(도 10).

[0184] 상기 실험 결과에 의하면, 본 발명의 신규한 베타인 염료 조성물은 용매의 차이로 인해, 분자 구조에서의 작은 치환 변화가 발생하게 되고, 이러한 현상으로 인해 뚜렷한 색 변화 및 최대 흡수의 큰 변화가 얻어졌다.

[0185] 상기 염료 조성물에서 용매의 극성이 증가함에 따라, 흡수 최대 값이 더 낮은 파장으로 이동하였다. 이러한 현상은 네거티브 용매 변색성이라고 하며 이 현상에 대한 명확한 이해를 위해 여기 상태에서의 ET-30 값을 계산하였다.

[0186] 해당 결과는 하기 표 1과 같다.

표 1

[0187]

	JBK1 λ_{max} in nm (E_T-30 kcal/mol)	JBK2 λ_{max} in nm (E_T-30 kcal/mol)	JBK3 λ_{max} in nm (E_T-30 kcal/mol)	JBK4 λ_{max} in nm (E_T-30 kcal/mol)	JBK5 λ_{max} in nm (E_T-30 kcal/mol)	JBK6 λ_{max} in nm (E_T-30 kcal/mol)
DCM	520 (54.9)	585 (48.9)	615 (46.5)	645 (44.3)	583 (49.0)	585 (48.9)
$CHCl_3$	519 (55.1)	582 (49.1)	543 (52.6)	610 (46.8)	575 (49.7)	576 (49.6)
Acetone	512 (55.4)	550 (52.0)	511 (61.8)	590 (48.4)	549 (52.1)	548 (52.2)
ACN	510 (56.0)	512 (55.8)	462 (62.1)	458 (62.4)	522 (54.7)	515 (55.1)
DMF	508 (56.2)	548 (52.2)	455 (62.8)	578 (49.4)	548 (52.2)	500 (57.0)
EtOH	448 (63.8)	452 (63.2)	450 (63.5)	475 (60.2)	501 (57.1)	455 (62.8)

[0188] 본 발명의 베타인 염료 및 페놀레이트 산소는 수소 결합 공여 용매와 특정 수소 결합이 일어나고, 반면 전자쌍 공여 용매와의 상호 작용은 피리디늄 고리에서의 양전하의 비편재화로 인해 약해지거나 무시할 수 있다.

[0189] JBK1에서 JBK6까지, 모든 염료는 용매가 변할 때 눈에 띄는 색상 변화를 나타냈다.

[0190] DCM에서 DMF로 극성을 증가시킴으로써 UV-visible 흡수 최대값이 단파장쪽으로(hypsochromically) 거의 50 내지 100 nm만큼 이동하였다.

[0191] 색상 및 UV-visible 흡수 스펙트럼의 변화는 서로 다른 용매 극성을 가진 염료의 분쇄 및 여기 상태의 불균일하고 차등적인 용매화에 의한 것이다. 페닐기의 분지형 파라 할로겐 원자를 제외하고는 합성된 JBK2의 분자 구조는 JBK4 염료의 분자 구조와 동일하지만 JBK2와 비교하여 JBK4에 대해 매우 높은 흡광도로 인해 적색 이동한 것이 가장 긴 파장으로 관찰되었다. 이 변칙적 변화의 원인은 용액 상태에서 가능한 많은 수의 형태이성질체(conformer) 사이의 작은 에너지 차이 일 수 있으며, 때로는 베타인 염료 내 분자 구조의 작은 변화가 전자 스펙트럼에 큰 차이를 줄 수 있다.

[0192] 모든 염료에 대해, HBD 용매(수소결합 주개 용매, 예를 들어 EtOH) 및 비-HBD 용매(예를 들어, 클로로포름, DMF, 아세토나이트릴, 아세톤 및 디클로로메탄) 둘 다에서 색상 및 UV-vis 흡수 스펙트럼의 상당한 변화가 나타났다. 베테인 염료 분자와의 용매 상호 작용 및 CT 흡수는 용매의 친전자성 용매력에 의존한다.

[0193] 합성된 베테인 염료에서 컨쥬게이션된 p-시스템은 전하 공명으로 보여지는 여기 상태에서의 분자 내 전하 이동을 나타낸다. 베테인 염료는 수소 결합 공여체가 아니거나 루이스 산의 성질을 나타내지 않지만, 염료는 쌍극자 유도 쌍극자, 쌍극사-쌍극자 및 강한 수소 결합 수용에 의해 용매와 상호 작용할 수 있으며, 또한 높은 분극성 및 분산 상호 작용 용량을 나타낼 수 있다.

[0194] HBD 용매에서의 용매 변색성 현상은 페놀레이트 산소 원자와의 특정 분자간 수소 결합 상호 작용에 의존하지만, 비 HBD 용매에서는 런던 분산력(London dispersion forces) 및 유도력(비특이적인 분자간 염료 대 용매 상호 작

용)에 의한 결과이다.

[0195] 본 발명의 실시예에서 합성한 베테인 염료는 다양한 용매에서 육안으로 확인 가능한 정도의 뚜렷한 색상 변화를 나타내, 오일 분석, 폴리머 특성 및 생물학적 프로브로 활용 가능하다고 할 것이다.

[0196] **합성된 베티인 화합물의 특성**

[0197] 본 발명에서 합성된 베테인 화합물의 구조, 광학적 특성 및 전자 구성에 대한 확인을 위해, 화합물에 대한 특성 평가를 진행하였다.

[0198] DFT 및 TDDFT 계산은 가우시안(Gaussian) 09 프로그램으로 설정된 b3lyp/6-31g(d, p) 기준을 사용하여 수행하였다.

[0199] 상기 베테인 화합물의 형상은 DFT를 사용하여 최적화하였으며, 도 11a와 같다.

[0200] 상기 베테인 화합물의 바닥 상태(ground state) 및 여기 상태(excited state) 사이의 분자 궤도 에너지 수준, 밴드 갭 및 베테인 염료의 전체 쌍극자 모멘트는 하기 표 2와 같다.

표 2

[0201]

	E_{HOMO}(eV)	E_{LUMO}(eV)	E_{0-0}(eV)	Dipole moment (μ, D)
JBK1	-4.47	-2.77	1.70	13.88
JBK2	-4.48	-2.74	1.74	12.10
JBK3	-3.99	-2.99	1.00	16.47
JBK4	-4.48	-2.75	1.73	12.19
JBK5	-4.47	-2.77	1.70	13.98
JBK6	-3.99	-2.99	1.00	16.58

[0202] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 6개의 베타인 염료 중에서, 오르쏘 및 파라-O 치환된 염료는 접지 상태 에너지(HOMO)와 비교하여 더 낮다.

[0203] 메타-치환 화합물인 JBK1-6에 대한 밴드 갭은 각각 1.70, 1.74, 1.00, 1.73, 1.70 및 1.00eV 인 것으로 밝혀졌다.

[0204] 이론적 데이터는 오르쏘 및 파라 위치에서 공여 그룹(donating group)이 밴드갭을 증가시킨다는 것을 확인하였다.

[0205] 공여 O^-는 JBK3 및 JBK6의 메타 위치에 있으며, 이는 오르쏘 및 파라 위치에 비해 전자 공여에 덜 효과적이다.

[0206] 또한, 염료의 쌍극자 모멘트는 이론적으로 계산되었으며 JBK1-6에 대해 각각 13.88, 12.10, 16.47, 12.19, 13.98 및 16.58D 인 것으로 밝혀졌다.

[0207] 염료의 쌍극자 모멘트는 전자 흡수에 의해 관찰된 비정상적인 거동 및 이들 염료의 명백한 쌍극자 모멘트가 용매와 염료 분자 사이의 수소 결합에 기인할 수 있다는 것을 의미한다.

[0208] 베타인 염료에 대한 20개의 일중 수직 여기 에너지(singlet vertical excitation energies)는 TDDFT를 사용하여 계산되었고 5개의 1 중앙 에너지는 표 3과 같다. 또한, UV-Vis 스펙트럼 데이터 및 진동기 강도는 하기 표 3에 나타냈다.

표 3

[0209]

Dye	Transition	λ_{cal} (nm)	λ_{exp}[a] (nm)	f	CI Coefficient	Dominant Contribution (%)[b]
JBK1	$S_0 \rightarrow S_1$	739		0.3048	0.71847	H → L (103)
	$S_0 \rightarrow S_2$	634		0.0003	0.70329	H-1 → L (99)
	$S_0 \rightarrow S_3$	609	523	0.7012	0.70402	H → L+1 (99)
	$S_0 \rightarrow S_4$	430		0.0123	0.69856	H-2 → L (98)
	$S_0 \rightarrow S_5$	414		0.0390	0.69064	H → L+2 (95)
JBK2	$S_0 \rightarrow S_1$	1181		0.0005	0.70446	H → L (99)
	$S_0 \rightarrow S_2$	671		0.0036	0.70487	H-1 → L (99)
	$S_0 \rightarrow S_3$	593	582	0.2214	0.70547	H → L+1 (100)
	$S_0 \rightarrow S_4$	471		0.0086	0.70268	H-2 → L (99)
	$S_0 \rightarrow S_5$	436		0.0006	0.70578	H-1 → L+1 (100)
JBK3	$S_0 \rightarrow S_1$	964		0.0026	0.62574	H-1 → L (78)
	$S_0 \rightarrow S_2$	852		0.0405	0.62364	H → L+1 (78)
	$S_0 \rightarrow S_3$	567	548	0.3017	0.70568	H-1 → L+1 (100)
	$S_0 \rightarrow S_4$	476		0.0002	0.70556	H → L+3 (100)
	$S_0 \rightarrow S_5$	433		0.0012	0.69891	H → L+5 (98)
JBK4	$S_0 \rightarrow S_1$	1177		0.0005	0.70446	H → L (99)
	$S_0 \rightarrow S_2$	670	641	0.0036	0.70489	H-1 → L (99)
	$S_0 \rightarrow S_3$	593		0.3314	0.70553	H → L+1 (100)
	$S_0 \rightarrow S_4$	470		0.0080	0.70270	H-2 → L (99)
	$S_0 \rightarrow S_5$	436		0.0006	0.70584	H-1 → L+1 (100)
JBK5	$S_0 \rightarrow S_1$	739		0.3059	0.71856	H → L (103)
	$S_0 \rightarrow S_2$	634		0.8143	0.70329	H-1 → L (98)
	$S_0 \rightarrow S_3$	609	586	0.0297	0.70411	H → L+1 (99)
	$S_0 \rightarrow S_4$	429		0.0112	0.69871	H-2 → L (98)
	$S_0 \rightarrow S_5$	414		0.0383	0.68679	H → L+1 (94)
JBK6	$S_0 \rightarrow S_1$	962		0.0025	0.62682	H-1 → L (79)
	$S_0 \rightarrow S_2$	850		0.0412	0.62472	H → L+1 (78)
	$S_0 \rightarrow S_3$	566	575	0.4507	0.70570	H-1 → L+1 (100)
	$S_0 \rightarrow S_4$	476		0.0002	0.70569	H → L+3 (100)
	$S_0 \rightarrow S_5$	433		0.0012	0.69979	H → L+5 (98)

[0210] 도 11b에 도시 된 바와 같이, JBK1-6의 계산된 최대 흡수는 609, 593, 567, 670, 609 및 566 nm에 위치한다. 흡수 결과가 실험 결과와 일치하였다.

[0211] 이들 흡수 최대치에 대응하는 전이는 각각 JBK1e6에 대한 H→L+1, H→L+1, H-1→ L+1, H-1→ L, H→ L+1 및 H-1→ L+1이다. JBK4의 경우 전이 S0 → S3 및 S0 → S2가 지배적입니다.

[0212] 전자 구름의 분포는 도 12와 같다. 상기 도 12에 도시된 바와 같이, 베타인 염료의 전자 밀도 분포 패턴은 유사하다. HOMO는 주로 N-치환된 페놀레이트 고리에 위치하고, LUMO는 트리페닐피릴륨 부분에 분포한다.

[0213] 여기(excitation)는 페놀레이트 공여체 그룹으로부터 피릴륨 수용체로 분자 내 전하 이동에 상응하는 LUMO의 형태를 초래한다.

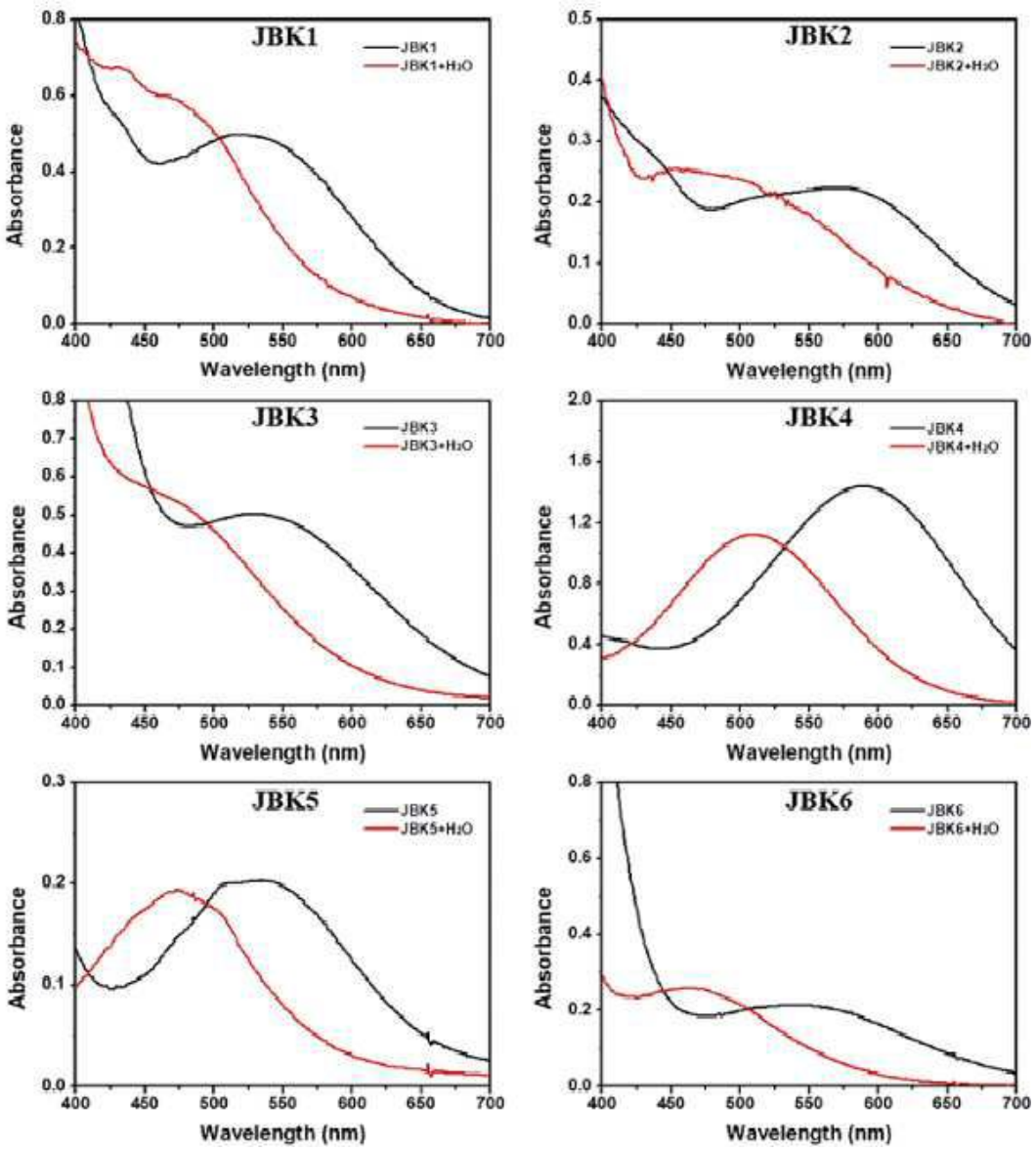
[0214] 염료의 전자 밀도는 흡수된 광자 에너지에 따라 산소 및 질소 축을 통해 또는 중심 디페닐-피리딘 단편상으로 변위되었다.

[0215] 결론적으로, 모든 실험이 용매 매질에서 수행되고 이론적 계산에는 용매가 사용되지 않았기 때문에 이론적 및 실험적 값이 다양하다. 따라서, 결과에서의 편차는 용매와 용질 사이의 상호 작용의 존재로 인한 것일 수 있다.

[0216] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

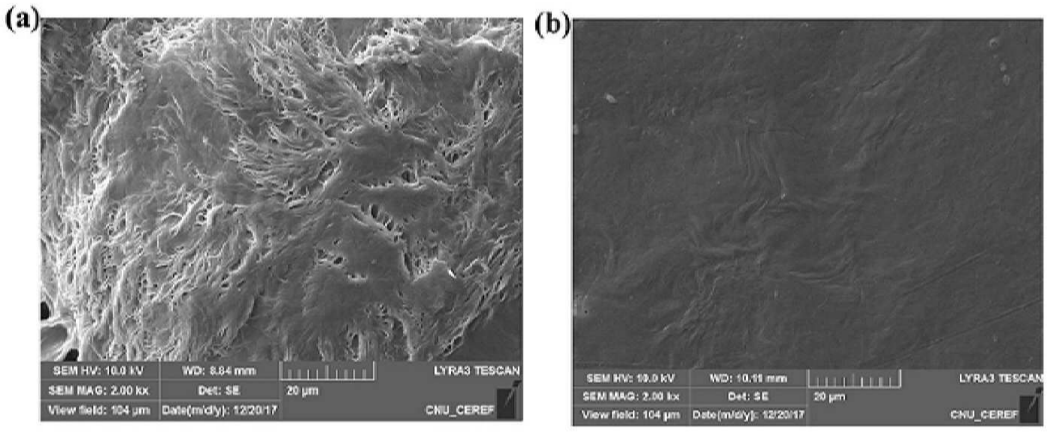
도면1


JBK1
JBK1
JBK1+H2O
JBK2
JBK2
JBK2+H2O
JBK3
JBK3
JBK3+H2O
JBK4
JBK4
JBK4+H2O
JBK5
JBK5
JBK5+H2O
JBK6
JBK6
JBK6+H2O
Absorbance
Wavelength (nm)

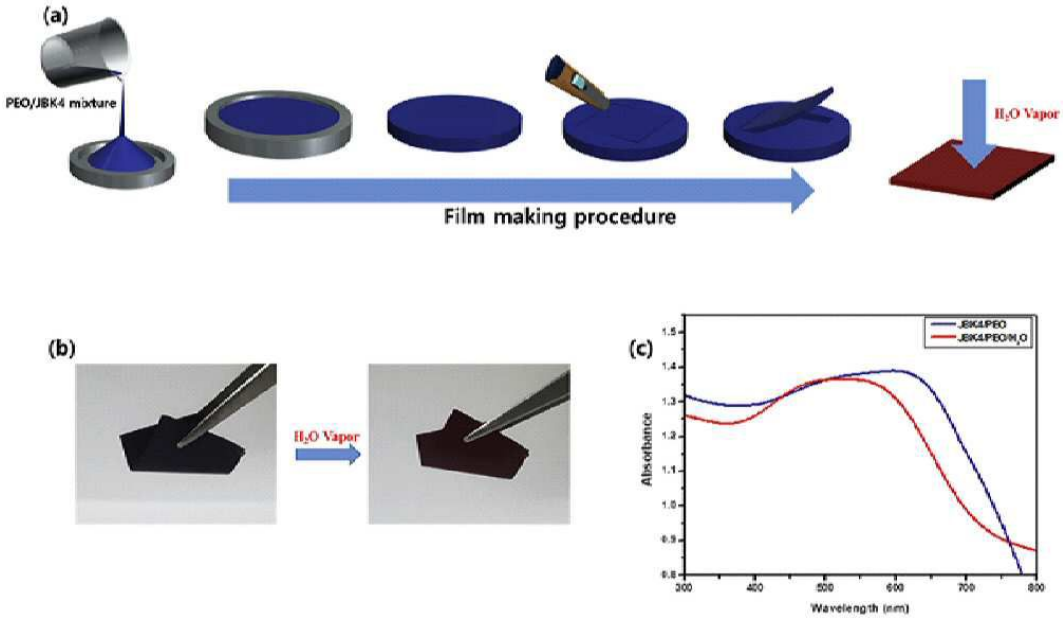
도면2


JBK1
JBK2
JBK3
JBK4
JBK5
JBK6
Acetone
ACN
DMF
DMSO
Before
After

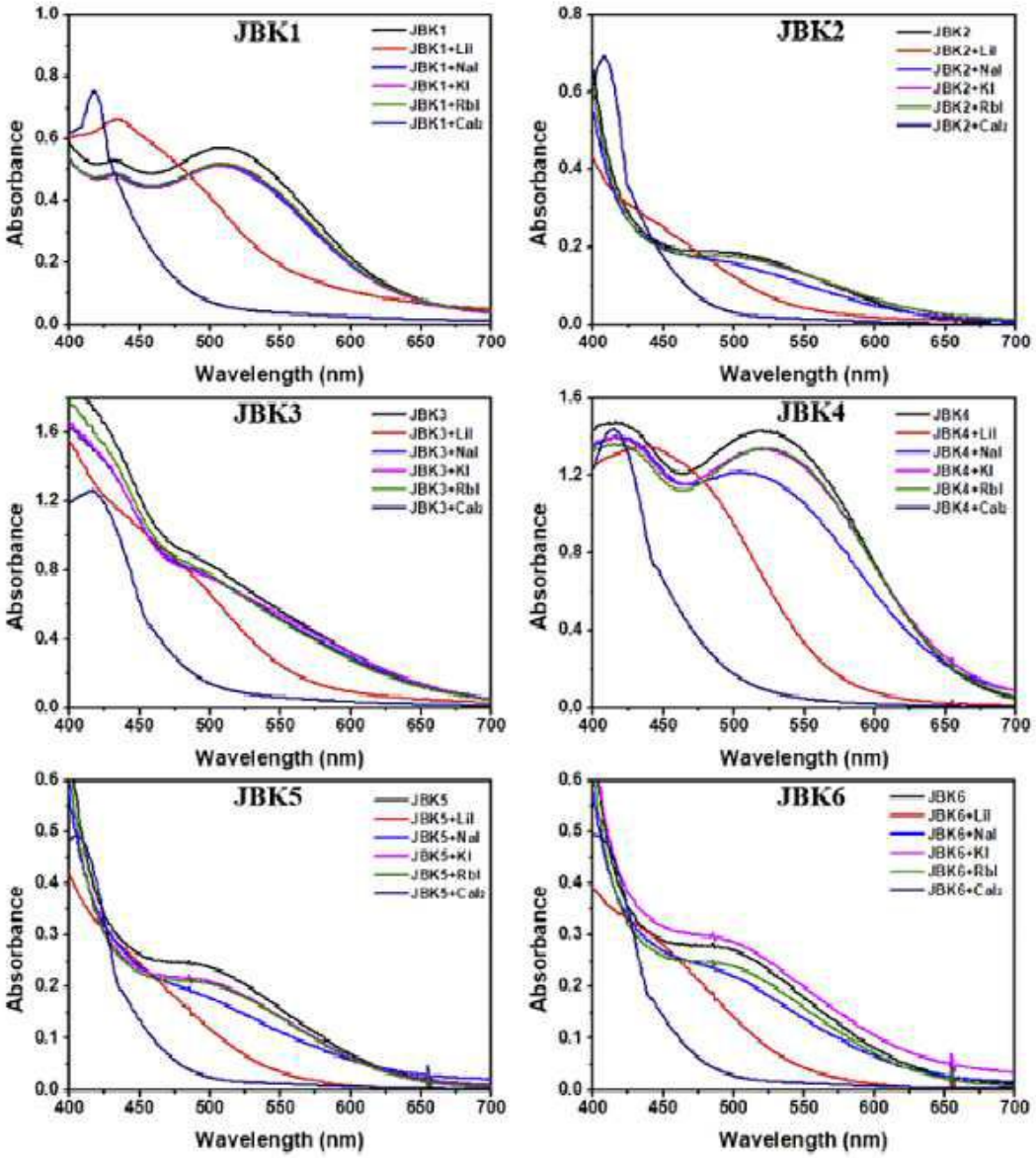
도면3


(a)
(b)
LYRA3 TESCAN
CNU_CEREF

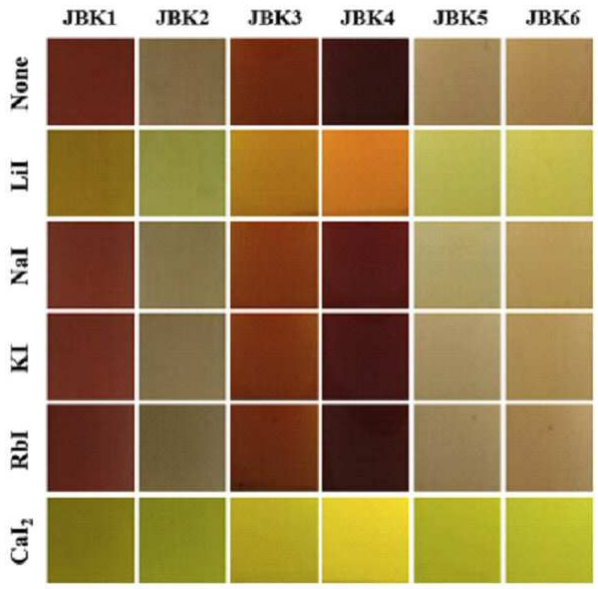
도면4


(a)
PEO/JBK4 mixture
H2O Vapor
Film making procedure
(b)
H2O Vapor
(c)
JBK4/PEO
JBK4/PEO/H2O
Absorbance
Wavelength (nm)

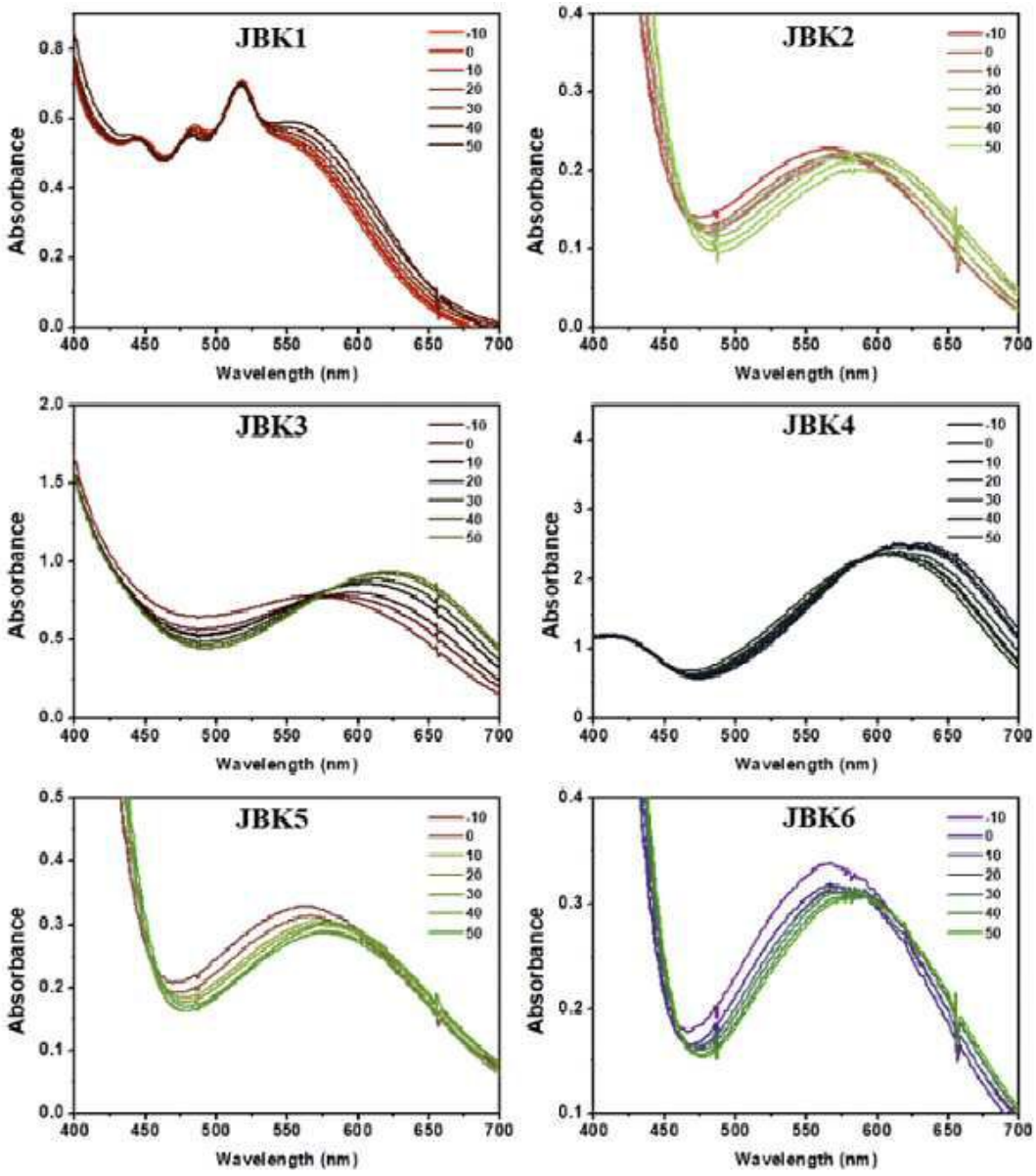
도면5


JBK1
JBK1
JBK1+LiI
JBK1+NaI
JBK1+KI
JBK1+RbI
JBK1+CaI2
Absorbance
Wavelength (nm)
JBK2
JBK2
JBK2+LiI
JBK2+NaI
JBK2+KI
JBK2+RbI
JBK2+CaI2
Absorbance
Wavelength (nm)
JBK3
JBK3
JBK3+LiI
JBK3+NaI
JBK3+KI
JBK3+RbI
JBK3+CaI2
Absorbance
Wavelength (nm)
JBK4
JBK4
JBK4+LiI
JBK4+NaI
JBK4+KI
JBK4+RbI
JBK4+CaI2
Absorbance
Wavelength (nm)
JBK5
JBK5
JBK5+LiI
JBK5+NaI
JBK5+KI
JBK5+RbI
JBK5+CaI2
Absorbance
Wavelength (nm)
JBK6
JBK6
JBK6+LiI
JBK6+NaI
JBK6+KI
JBK6+RbI
JBK6+CaI2
Absorbance
Wavelength (nm)

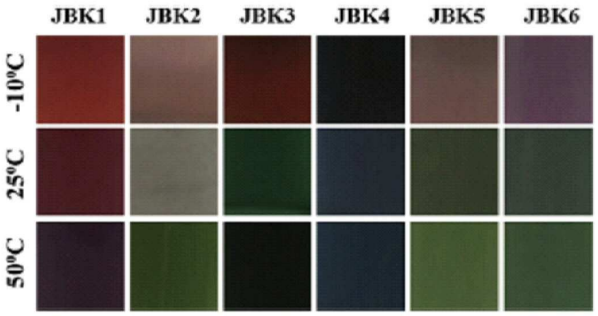
도면6



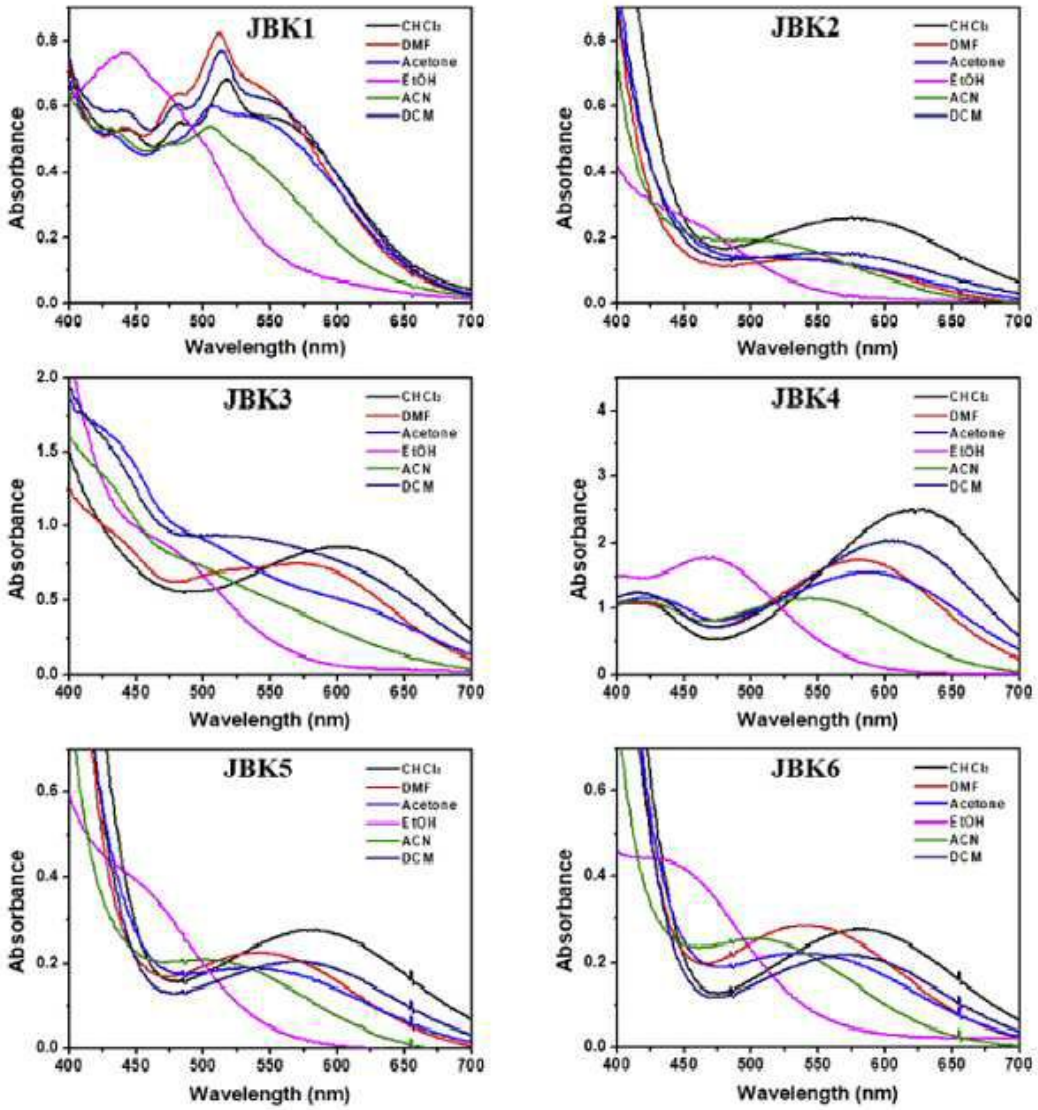
도면7


JBK1
JBK2
JBK3
JBK4
JBK5
JBK6
Absorbance
Wavelength (nm)
-10
0
10
20
30
40
50

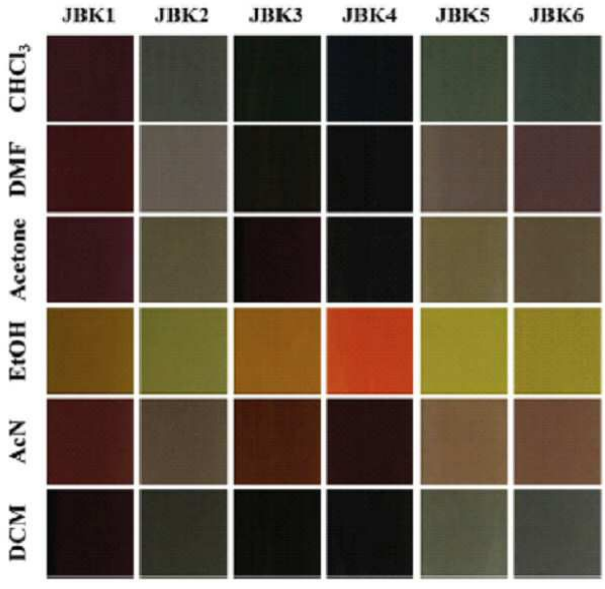
도면8


JBK1
JBK2
JBK3
JBK4
JBK5
JBK6
-10℃
25℃
50℃

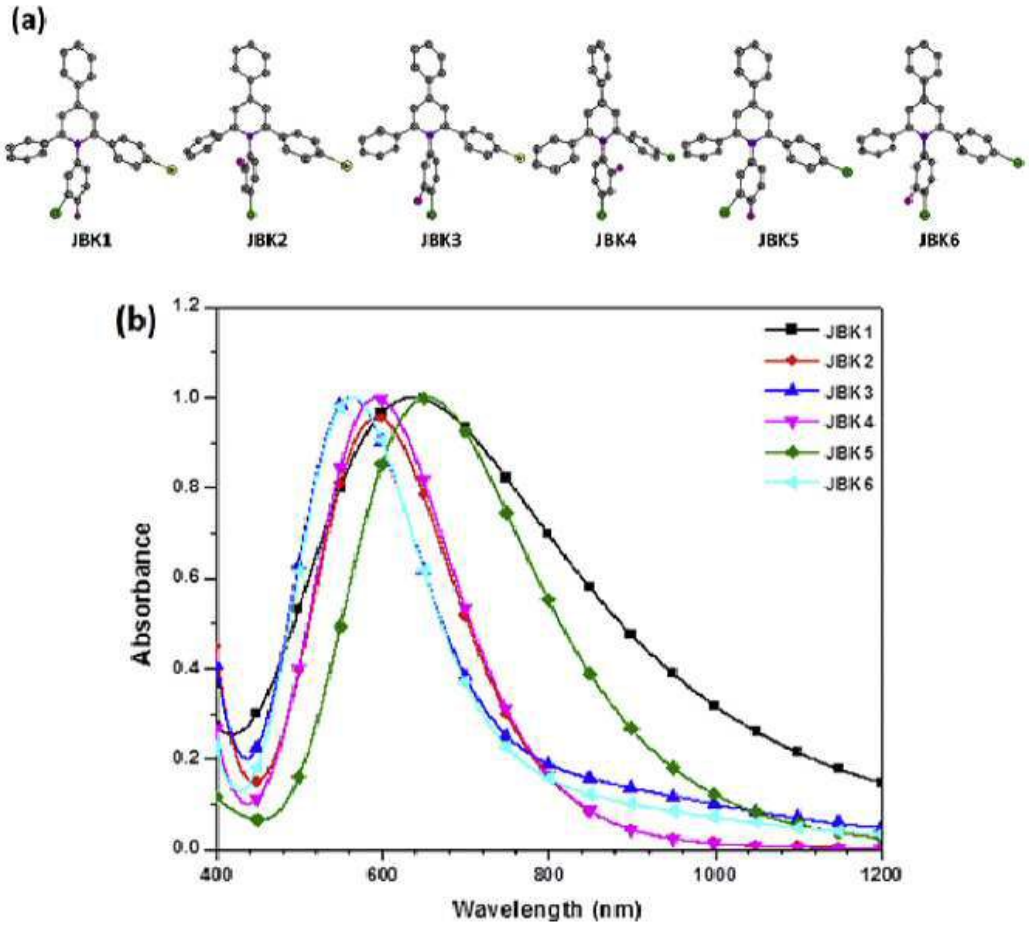
도면9


JBK1
JBK2
JBK3
JBK4
JBK5
JBK6
CHCl3
DMF
Acetone
EtOH
ACN
DCM
Absorbance
Wavelength (nm)

도면10


JBK1
JBK2
JBK3
JBK4
JBK5
JBK6
CHCl3
DMF
Acetone
EtOH
AcN
DCM

도면11


(a)
JBK1
JBK2
JBK3
JBK4
JBK5
JBK6
(b)
JBK 1
JBK 2
JBK 3
JBK 4
JBK 5
JBK 6
Absorbance
Wavelength (nm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
400
600
800
1000
1200

도면12

