



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0011409
(43) 공개일자 2016년02월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09B 57/08 (2006.01) C09B 57/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0092445

(22) 출원일자 2014년07월22일

심사청구일자 2014년07월22일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

손영아

대전광역시 유성구 지족로 343, 211동 2201호(지족동, 반석마을아파트)

(74) 대리인

특허법인한벗

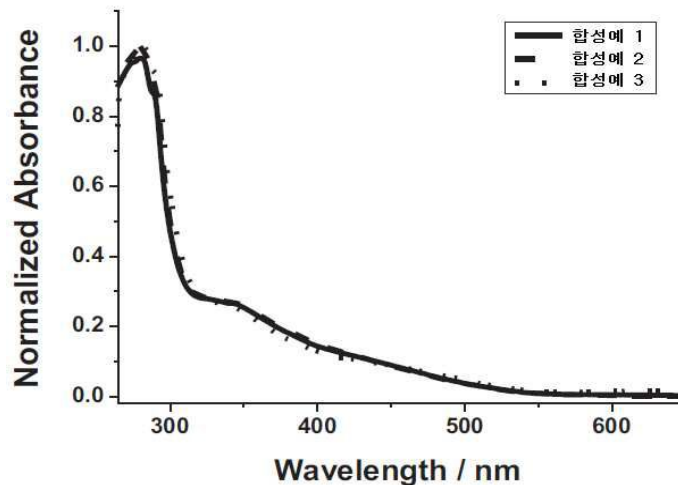
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 나프탈이미드-비스인돌말레이미드 염료 화합물 및 이를 포함하는 염료 조성물

(57) 요약

본 발명은 형광 특성이 우수한 화합물 및 이를 포함하는 염료 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



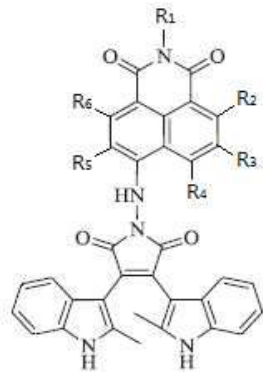
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁은 C₁~C₁₀의 알킬기, C₂~C₁₀의 알케닐기 및 C₃~C₁₀의 시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되고,

R₂ 내지 R₆은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠기 및 C₁~C₄의 알킬기로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R₁이 부틸, 2-프로페닐 및 시클로헥실로 이루어진 군에서 선택되는 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 R₂ 내지 R₆이 모두 수소인 화합물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 화합물; 및

극성 용매를 포함하는 염료 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 극성 용매는 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 아세토나이트릴 및 디메틸포름아미드로 이루어진 군에서 선택되는 염료 조성물.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 형광 물질로써 유용한 화합물 및 상기 화합물을 포함하는 염료 조성물에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 물질이 자외선이나 가시광선을 흡수하면 물질 내의 전자는 바닥 상태에 있다가 높은 에너지 상태로 여기(excited state)한다. 이후, 여기한 전자가 다시 안정한 바닥 상태로 돌아감과 동시에 물질은 발광하게 되는데, 이와 같이 발광하는 물질을 형광 물질이라고 한다. 즉, 형광 물질이란 외부에서 에너지를 흡수하여 빛을 방출하는 물질을 말하며, 주로 비편재화된 전자를 가지고 있는 분자로 이루어져 있다.
- [0003] 이러한 형광 물질로는 여러 화합물들(하기 특허문헌 참조)이 있으며, 상기 화합물들은 유기 전계 효과 트랜지스터(organic field effect transistors), 광전변환 소자(photovoltaic devices), 프로브(probe) 및 단일 분자 스펙트로스코피(single molecule spectroscopy) 등과 같은 분야에 다양하게 응용할 수 있어, 현재 큰 관심을 받고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제2013-0096441호

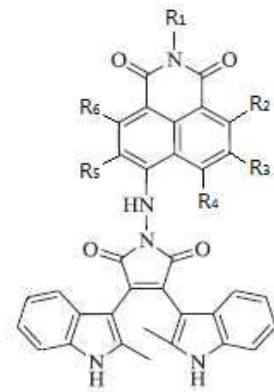
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명은 형광 물질로써 유용한 화합물 및 상기 화합물을 포함하는 염료 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기한 목적을 달성하기 위해 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.
- [0007] [화학식 1]



- [0008]
- [0009] 상기 화학식 1에서,
- [0010] R₁은 C₁~C₁₀의 알킬기, C₂~C₁₀의 알케닐기 및 C₃~C₁₀의 시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되고, R₂ 내지 R₆은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠기 및 C₁~C₄의 알킬기로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0011] 상기 화학식 1에서, R₁은 부틸, 2-프로페닐 및 시클로헥실로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0012] 또, 상기 화학식 1에서, R₂ 내지 R₆은 모두 수소일 수 있다.
- [0013] 한편, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물; 및 극성 용매를 포함하는 염료 조성물도 제공한다.
- [0014] 상기 염료 조성물에 포함되는 극성 용매는 클로로포름(chloroform), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 아

세토나이트릴(acetonitrile) 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide)일 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 화합물은 나프탈이미드 모이어티와 비스인돌말레이미드 모이어티가 질소에 의해 연결된 구조를 가지고 있어 형광 특성이 우수하기 때문에 유기 전계 효과 트랜지스터, 광전변환 소자, 프로브 및 형광센서와 같은 광화학 또는 광전자 어플리케이션에 유용하게 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1 내지 도 5는 본 발명의 실험예에 따른 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명을 설명한다.

[0018] 1. 화합물

[0019] 본 발명의 화합물은 나프탈이미드 모이어티(naphthalimide moiety)와 비스인돌말레이미드 모이어티(bisindolymaleimide moiety)가 질소에 의해 결합된 구조로, 상기 화학식 1로 표시된다.

[0020] 나프탈이미드(NM)와 비스인돌말레이미드(BIM)는 최대 흡수 피크(maxima absorption peak)가 350 내지 500nm 범위에서 나타난다. 상기 나프탈이미드는 전형적인 녹색 형광 염료로 사용되며, 극성 용매(구체적으로, 테트라하이드로퓨란)에서 최대 방출 피크(maximum emission peak)가 약 498nm에서 나타난다. 상기 비스인돌말레이미드는 극성 용매에서 최대 방출 피크가 약 560nm에서 나타난다.

[0021] 본 발명의 화합물은 상기 나프탈이미드를 포함하는 모이어티와 상기 비스인돌말레이미드를 포함하는 모이어티가 링커기인 질소에 의해 결합되어 싱글 컨쥬게이트된 화합물과 같은 구조를 가지게 된다. 즉, 본 발명의 화합물은 효율적으로 전하 이동이 이루어질 수 있는 수용체-공여체-수용체 분자 (acceptor-donor-acceptor molecular) 구조를 가지는 것으로, 이러한 본 발명의 화합물은 형광 특성(Fluorescent properties)이 우수하기 때문에 광화학 또는 광전자 어플리케이션에 유용하게 적용할 수 있다.

[0022] 한편, 본 발명의 화합물은 형광 특성을 고려할 때, 상기 화학식 1에서 R₁이 부틸() , 2-프로페닐()

및 시클로헥실()로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하며, 부틸 또는 2-프로페닐인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 화학식 1에서 R₂ 내지 R₆은 모두 수소인 것이 바람직하다.

[0023] 이러한 본 발명의 화합물은 나프탈이미드 모이어티와 비스인돌말레이미드 모이어티를 축합시켜 제조될 수 있는데, 이에 대해서는 후술하기로 한다.

[0024] 2. 염료 조성물

[0025] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 극성 용매를 포함하는 염료 조성물을 제공한다.

[0026] 본 발명의 염료 조성물에 포함되는 화학식 1로 표시되는 화합물에 대한 설명은 상기에서 설명한 바와 동일하므로 생략하기로 한다.

[0027] 본 발명의 염료 조성물에 포함되는 극성 용매(polar solvent)는 당업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 클로로포름(chloroform), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 아세토나이트릴(acetonitrile) 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide)로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0028] 이러한 본 발명의 염료 조성물은 극성 용매의 종류에 따라 자외선-가시광선 흡수 스펙트라(UV-vis absorption spectra) 및 방출 스펙트라(emission spectra)의 결과가 다양하게 나타난다.

[0029] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하기

위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

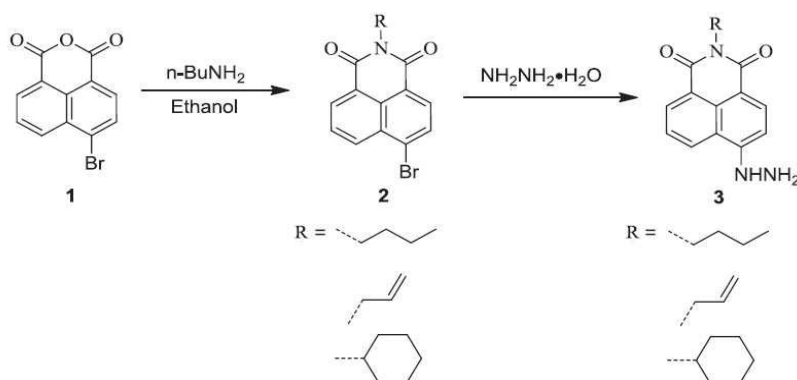
[재료]

4-브로모-1,8-나프탈릭 무수물(4-Bromo-1,8-naphthalic anhydride) 및 디브로모말레이미드(dibromomaleimide)를 알드리치사(Aldrich Company, St. Louis, US)에서 구입하였다. 반응에 사용된 모든 용매는 분석용 품위(analytical grade)이며, 표준 절차에 따라 건조하였다. 광화학측정에서 사용된 용매는 분광기를 이용한 조사의 품위(spectroscopic grade)이며, 증류로 정화하였다. 화합물의 저장액(2×10^{-3} M)은 제조하고, 농축된 용액의 고정된 양을 각 실험용액으로 부가하였다.

[측정기기]

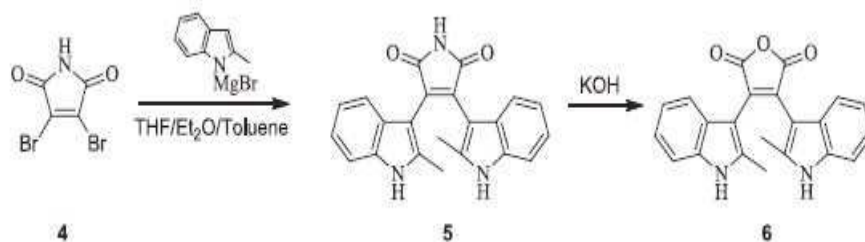
NMR 스펙트라(NMR spectra)는 DMSO- d_6 에서 400 MHz (1H) 및 100 MHz (^{13}C)의 동작 조건 하에 Bruker Advance 400 spectrometer로 기록하였다. 질량 및 고해상도 스펙트럼은 각각 LC-MS (Waters120 QTof) 및 Bruker microTOF II Focus로 측정하였다. 흡수 스펙트라(Absorption spectra)는 수집 흡수 사용을 위한 2.5mm의 내부 슬릿을 가지는 PERSEE TU-1900 spectrophotometer로 측정하였다. 스펙트로스코픽(spectroscopic) 측정 용액은 질소 버블링에 의해 산소를 제거하였다. 합성된 화합물의 여기 상태의 이론적 연구는 Material Studio package를 사용하였다. 바닥 상태 기하학(ground state geometries) 및 합성된 화합물의 HOMO/LUMO 프런티어 궤도(frontier orbital)는 PWC(Perdew-Wang functional) 레벨에서 LDA(local density approximation) 법에 의해 계산하였다.

[준비에 1] 나프탈이미드 모이어티(3)의 합성



에탄올(Ethanol)에 4-브로모-1,8-나프탈릭 무수물(1)과 n-BuNH₂를 혼합한 후 반응시켜 부틸, 2-프로페닐 및 시클로헥실이 각각 치환된 N-알킬-4-브로모-1,8-나프탈이미드(2)를 얻었다. 다음, 얻어진 N-알킬-4-브로모-1,8-나프탈이미드(2)의 브로모 원자를 히드라진 하이드레이트(hydrazine hydrate)로 치환하여 부틸, 2-프로페닐 및 시클로헥실이 각각 치환된 나프탈이미드 모이어티(3)를 합성하였다.

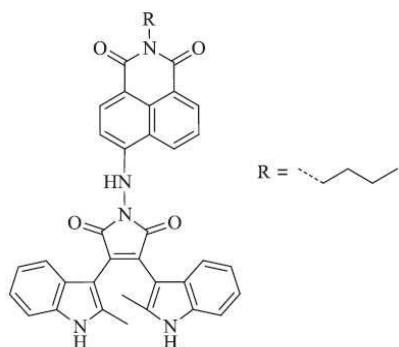
[0037] [준비예 2] 비스인돌말레이미드 모이어티(6)의 합성



[0038]

[0039] 디브로모말레이미드(4)의 브롬을 치환하여 화합물(5)를 합성하고, 화합물(5)(0.71g, 2mmol)에 10%의 KOH(200m l)를 부가하고, 30분 동안 환류시켰다. 다음, 반응물을 식힌 후 2N의 HCl을 부가하여 산성화시켜 붉은 침전물을 수집하였다. 수집된 침전물을 에틸 아세테이트(2×100mL)로 추출하고 진공 하에 증발시켜 조생성물(crude product)을 얻었다. 이후, 조생성물을 실리카 겔로 크로마토그래피하여(EtOAc/hexane = 3:1) 667mg의 붉은 파우더 상태인 비스인돌말레릭 무수물(6)를 얻었다(수율 95%).

[0040] [합성예 1] NTM-BIM1의 합성



[0041]

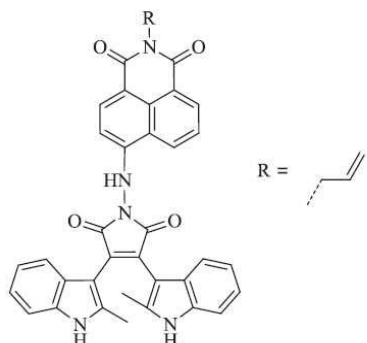
[0042] 10ml의 무수 에탄올에 0.1mmol의 부틸로 치환된 나프탈이미드 모이어티와 0.1mmol의 비스인돌말레릭 무수물을 투입하고, K₂CO₃(28mg, 0.2mmol)를 부가한 후 교반시켰다. 이후 반응물을 12시간 동안 환류시킨 후 TLC로 모니터링하였다. TLC로 분석한 결과 완전한 응축이 일어났음을 확인하였다. 반응물을 상온으로 식힌 후 진공 하에 용매를 증발시켜 조생성물을 얻었다. 이후, 조생성물을 실리카 겔(용리액: CH₂Cl₂)로 크로마토그래피하여 진홍색의 파우더 형태인 NTM-BIM1(수율 63%)을 합성하였다.

[0043] ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 11.48 (s, 1H), 10.93 (s, 1H), 10.86 (s, 1H), 7.26 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.08 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.95 (dd, J = 7.5, 5.0 Hz, 3H), 6.90 (d, J = 7.6 Hz, 3H), 6.78 (dd, J = 16.2, 8.6 Hz, 3H), 4.03 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 2.36 (t, 2H), 2.03 (s, 6H), 1.83 (m, 2H), 1.23 (m, 2H), 0.91 (t, J = 15.3, 8.3 Hz, 3H)

[0044] ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 167.7, 166.8, 162.8, 162.5, 158.6, 135.7, 135.1, 134.7, 131.9, 131.4, 130.8, 130.5, 130.1, 128.1, 127.8, 127.1, 126.6, 122.1, 122.3, 120.8, 120.5, 116.8, 115.7, 114.3, 113.6, 107.3, 106.8, 39.7, 30.1, 20.7, 16.1, 15.8, 14.0

[0045] HRMS Calcd for C₃₈H₃₁N₅O₄: 621.2376, found: 621.2380.

[0046] [합성예 2] NTM-BIM2의 합성



[0047]

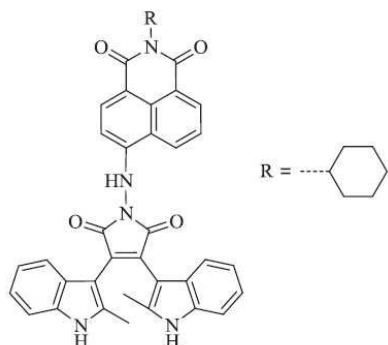
[0048] 부틸로 치환된 나프탈이미드 모이어티 대신에 2-프로페닐로 치환된 나프탈이미드 모이어티를 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 과정을 거쳐 NTM-BIM2(수율 60%)을 합성하였다.

[0049] ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ 11.48 (s, 1H), 10.86 (s, 1H), 7.26 (d, J = 8Hz, 2H), 7.20 (t, J = 8Hz, 1H), 7.07 (d, J = 8Hz, 2H), 7.02 (d, J = 8Hz, 1H), 6.99-6.94 (m, 3H), 6.90 (d, J = 8Hz, 1H), 6.79 (t, J = 8Hz, 2H), 6.73 (t, J = 8Hz, 1H), 4.03 (q, J = 8Hz, 1H), 3.60 (s, 1H), 3.55 (s, 2H), 3.51 (s, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.83 (s, 3H)

[0050] ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ 168.0, 167.1, 162.5, 161.3, 159.6, 135.3, 135.0, 134.1, 133.8, 132.0, 131.6, 131.1, 130.8, 129.0, 128.1, 127.5, 126.1, 123.8, 122.0, 121.4, 120.4, 117.2, 116.5, 115.5, 112.6, 106.1, 105.9, 41.3, 16.3, 15.6

[0051] HRMS Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_4$: 605.2063, found: 621.2065.

[0052] [합성예 3] NTM-BIM3의 합성



[0053]

[0054] 부틸로 치환된 나프탈이미드 모이어티 대신에 시클로헥실로 치환된 나프탈이미드 모이어티를 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 과정을 거쳐 NTM-BIM3(수율 55%)을 합성하였다.

[0055] ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ 11.47 (s, 1H), 10.85 (s, 1H), 7.26 (d, J = 8Hz, 2H), 7.19 (t, J = 8Hz, 1H), 7.07 (d, J = 8Hz, 2H), 7.02 (d, J = 8Hz, 1H), 7.99-7.93 (m, 3H), 6.90 (d, J = 8Hz, 1H), 6.79 (t, J = 8Hz, 2H), 6.73 (t, J = 8Hz, 1H), 4.06-3.97 (m, 1H), 3.59 (s, 1H), 2.36 (s, 3H), 1.83 (s, 3H), 1.56 (m, 2H), 1.35 (m, 4H), 1.27 (s, 2H), 1.21 (t, J = 8Hz, 2H)

[0056] ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ 167.9, 166.9, 162.5, 162.3, 161.6, 136.9, 136.0, 135.5, 135.1, 132.8, 132.0, 131.6, 130.8, 130.3, 129.7, 128.8, 128.1, 127.6, 126.8, 125.7, 124.8, 123.3, 122.5, 120.2, 119.1, 115.3, 114.1, 113.6, 107.8, 106.4, 55.9, 33.7, 31.4, 26.2, 24.6, 16.8

[0057] HRMS Calcd for $C_{40}H_{33}N_5O_4$: 647.2533, found: 647.2535.

[0058] **[실험예 1] 자외선-가시광선 흡수 스펙트라 분석**

[0059] 합성예 1 내지 3에서 합성된 화합물(1×10^{-5} M)을 테트라하이드로퓨란(THF)에 각각 투입하여 자외선-가시광선 흡수 스펙트라를 분석하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0060] 도 1을 참조하면, 합성예 1 내지 3의 화합물은 매우 유사한 흡수 윤곽 라인을 나타내는 것을 알 수 있다. 구체적으로 350 내지 600nm에서는 흡수 윤곽 라인이 지속적으로 감소하면서 크로스 오버되고 있으며, 약 340nm에서는 흡수 플랫폼(absorption platform)이 나타나고 있다. 이러한 자외선-가시광선 흡수 스펙트라 분석 결과는 나프탈이미드와 비스인돌말레이미드간의 전자적 결합이 충분히 이루어졌음을 뒷받침하는 것이다.

[0061] **[실험예 2] 방출 스펙트라 분석**

[0062] 합성예 1 내지 3에서 합성된 화합물(1×10^{-5} M)을 클로로포름($CHCl_3$), 테트라하이드로퓨란(THF), 아세토나이트릴(CH_3CN) 및 디메틸포름아미드(DMF)에 각각 투입하여 방출 스펙트라를 분석하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0063] 도 2를 참조하면, 합성예 1 내지 3의 화합물의 방출 스펙트라 분석 결과는 서로 다르게 나타나는 것을 알 수 있다. 특히, 합성예 1 및 2의 화합물은 극성 용매에 따라 방출 스펙트라 분석 결과가 다르게 나타나고 있는 반면, 합성예 3은 극성 용매가 바뀌더라도 방출 스펙트라 분석 결과가 유사하게 나타나고 있다. 이것은 합성예 3의 화합물이 극성 용매에 잘 용해되지 않는 시클로헥실로 치환되었기 때문이다.

[0064] **[실험예 3] 스토우크스 이동(stokes shift)**

[0065] 합성예 1 내지 3에서 합성된 화합물은 모두 큰 스토우크스 이동을 나타낸다. 구체적으로, 클로로포름에서, 합성예 1 및 2의 화합물의 스토우크스 이동은 365nm에서 131nm로 예상되며, 합성예 3의 화합물의 스토우크스 이동은 372nm에서 84nm로 예상된다. 또한 디메틸포름아미드에서, 합성예 1 및 2의 화합물의 스토우크스 이동은 각각 114nm 및 96nm로 예상되며, 합성예 3의 화합물의 스토우크스 이동은 85nm로 예상된다.

[0066] 한편 합성예 1 및 2의 화합물은 클로로포름에서 블루(blue) 방출을 나타내는 반면 디메틸포름아미드에서는 라이트 그린(light green) 방출을 나타내는데, 이러한 방출 변화는 형광 분자 프로브(fluorescent molecular probe) 또는 세포 형광 바이오 이미징(intracellular fluorescent bio-imaging)의 염료 화합물로 유용하다는 것을 뒷받침한다.

[0067] **[실험예 4] 형광 스펙트라 분석**

[0068] 합성예 1 내지 3에서 합성된 고체 파우더(solid powder) 상태의 화합물의 형광 스펙트라를 각각 분석하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0069] 도 3을 참조하면, 합성예 1 및 2의 화합물은 365nm에서 여기되어 밝은 오렌지 컬러를 나타내는 반면, 합성예 3의 화합물은 약한 형광 스펙트라를 나타내고 있다.

[0070] **[실험예 5] HOMO-1 diagram 분석**

[0071] 합성예 1 내지 3에서 합성된 화합물의 HOMO-1 diagram을 분석하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0072] 도 4를 참조하면, 합성예 1 및 2의 화합물과, 합성예 3의 화합물은 전자 밀도 분배(electron density distribution)가 다른 것을 알 수 있다. 즉, 합성예 1 및 2의 화합물은 나프탈이미드측에 전자가 분배되어 있는 반면, 합성예 3의 화합물은 비스인돌말레이미드측에 전자가 분배되어 있다.

[0073]

[실험예 6] HOMO 및 LUMO diagram 분석

[0074]

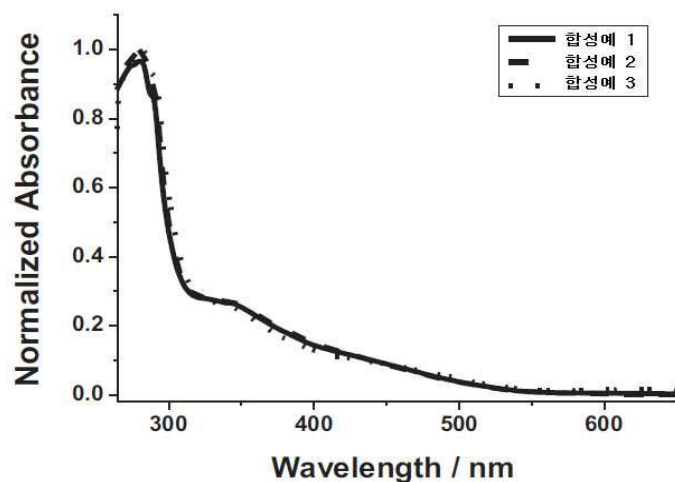
합성예 1 내지 3에서 합성된 화합물의 HOMO 및 LUMO diagram을 분석하였으며, 그 결과를 종합하여 도 5에 나타내었다.

[0075]

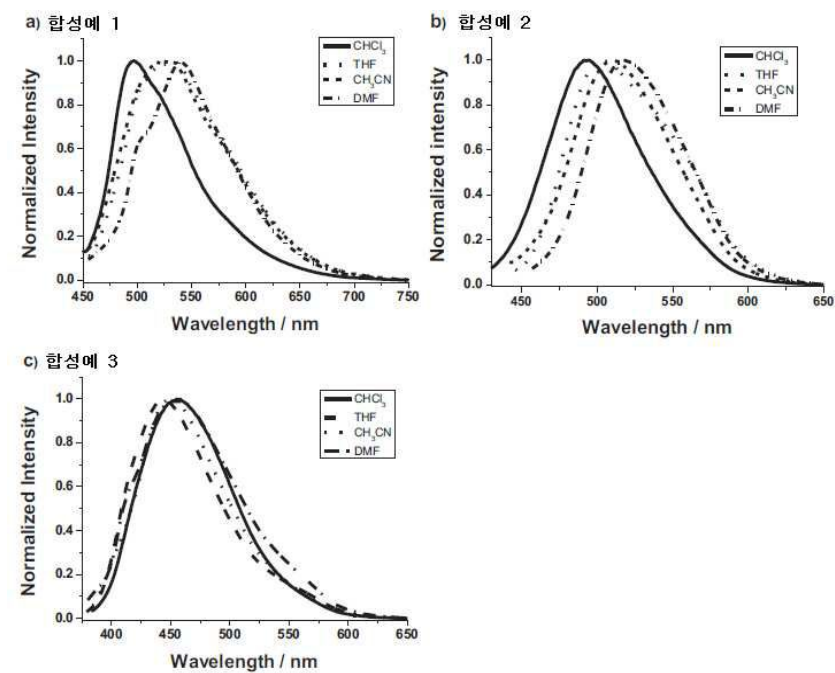
도 5를 참조하면, HOMO에서는 전자가 인돌 고리(indole ring)와 말레이미드 고리(maleimide ring)에 퍼져있는 반면, LUMO에서는 전자가 말레이미드 고리에 집중되어 있는 것을 알 수 있다.

도면

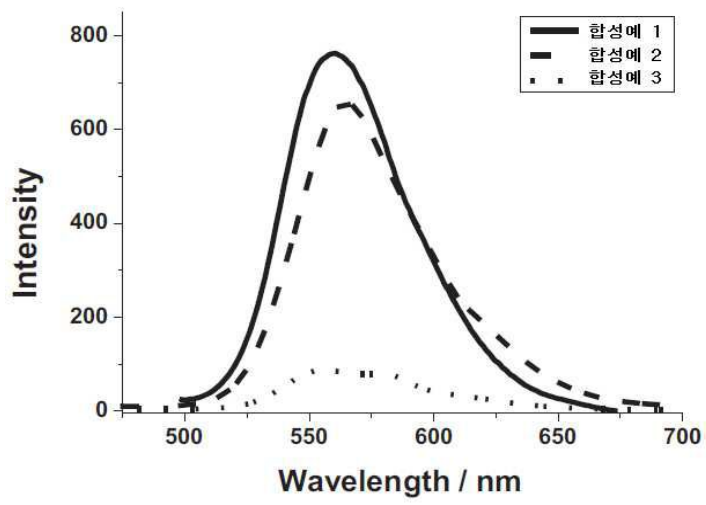
도면1



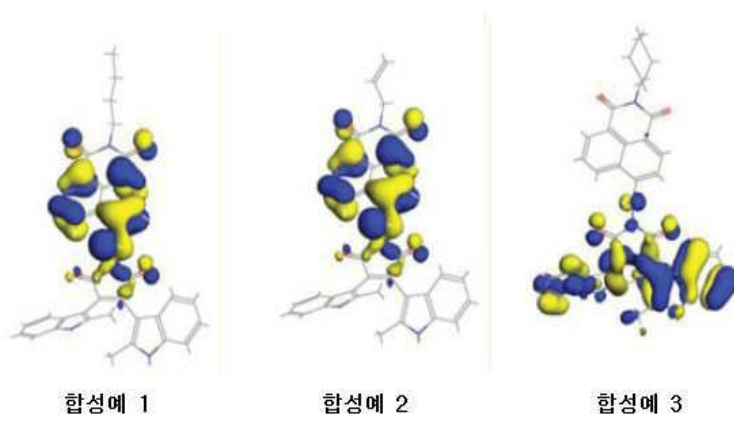
도면2



도면3



도면4



도면5

