(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0063507
(43) 공개일자 2025년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 311/16 (2006.01) *C09B 57/02* (2006.01)
C09B 67/10 (2006.01) *C09B 67/40* (2006.01)
G01N 33/58 (2006.01) *H10K 85/60* (2023.01)
(52) CPC특허분류
C07D 311/16 (2013.01)
C09B 57/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0149104
(22) 출원일자 2023년11월01일
심사청구일자 2023년11월01일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
손영아
대전광역시 유성구 지족로 343 반석마을아파트2단지 211동 2201호
슈미트 쿠마르
대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교, 바이오응용화학연구소
(74) 대리인
원대규

전체 청구항 수 : 총 11 항

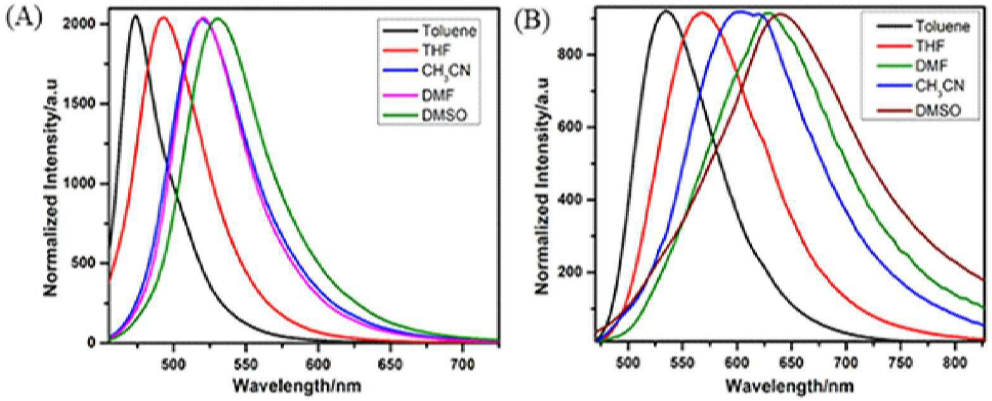
(54) 발명의 명칭 **신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 이중 상태 방출 특성을 가진 형광 염료 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 이중 상태 방출 특성을 가진 형광 염료 조성물에 관한 것으로, 신규한 쿠마린 기반 화합물로, 액체 상태 및 고체 상태에서 모두 밝은 발광을 나타낼 수 있다.

또한, 상기 신규 유기 화합물을 포함하는 형광 염료 조성물로, 용매 변색 특성으로 인해, 극성이 높은 용매에서 적색편이 방출을 나타내며, 물과 같은 용매의 비율이 증기함에 따라 상기 화합물의 응집에 의한 적색 편이 방출 특성을 나타낼 수 있어, 재기록 가능한 데이터 저장매체, 유기 광전자 소자, 생물학적 이미징을 위한 형광 시스템 등에 적용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09B 67/0014 (2013.01)
C09B 67/0082 (2013.01)
G01N 33/582 (2013.01)
H10K 85/6574 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415185250
과제번호 20010470
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발-패키지형
연구과제명 바이오매스 함량 70% 이상의 열가소성 폴리우레탄 섬유소재 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 충남대학교 산학협력단
연구기간 2020.04.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415185479
과제번호 20021893
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발-패키지형
연구과제명 고휘도 고시인성 특성을 가지는 Formaldehyde free type 200nm 이하급 형광안료 조성물 및 응용제품 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 충남대학교 산학협력단
연구기간 2022.07.01 ~ 2025.12.31

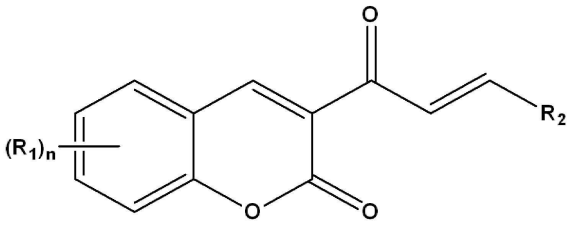
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



여기서,

n은 1 내지 4의 정수이며,

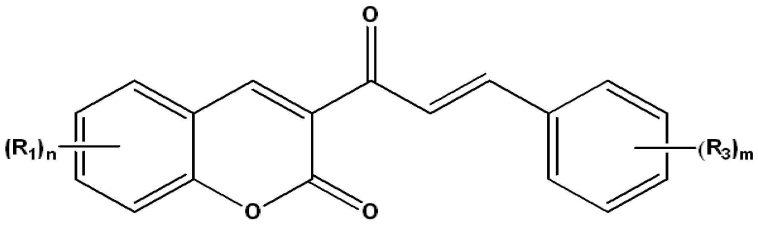
R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물:

[화학식 2]



여기서,

n 및 R_1은 제1항에서 정의한 바와 같고,

m은 1 내지 5의 정수이며,

R_3는 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또

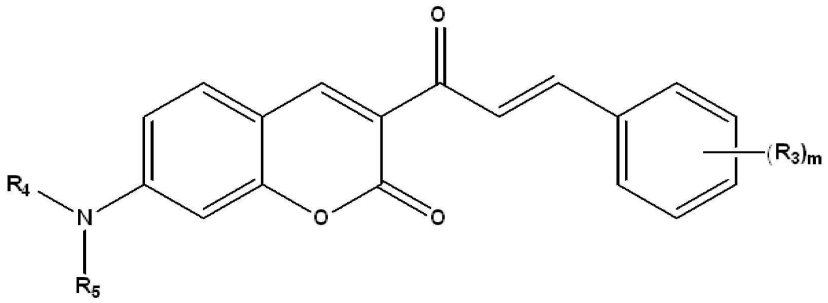
는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물:

[화학식 3]



여기서,

m 및 R_3는 제2항에서 정의한 바와 같고,

R_4 및 R_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 R_4 및 R_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기인 화합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는

이중 상태 방출 특성을 가진 형광 염료 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 염료 조성물은 용매 변색 광학 특성을 나타내는

이중 상태 방출 특성을 가진 형광 염료 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 형광 염료 조성물은 용매의 극성이 증가됨에 따라 적색 편이 방출을 나타내는

이중 상태 방출 특성을 가진 형광 염료 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 형광 염료 조성물은 THF 용액에서 청색 또는 녹색 방출을 나타내며,

수용성 THF 용액에서는 적색 편이 방출을 나타내는

이중 상태 방출 특성을 가진 형광 염료 조성물.

청구항 9

제5항에 따른 형광 염료 조성물을 포함하는

재기록 가능한 데이터 저장매체.

청구항 10

제5항에 따른 형광 염료 조성물을 포함하는

유기 광전자 소자.

청구항 11

제5항에 따른 형광 염료 조성물을 포함하는

생물학적 이미징을 위한 형광 시스템.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 이중 상태 방출 특성을 가진 형광 염료 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 발광 유기 마이크로/나노 결정은 지난 수십 년 동안 현재 재료 연구의 필수적인 주제가 되었다. 광학, 전자 및 광물리학적 특성이 우수하기 때문에 센서, 발광 바이오 프로브, 유기 전계 효과 트랜지스터, 유기 발광 다이오드, 레이저, 태양 전지 등에 적용되었다.

[0003] 유기 발광 물질로 둘러싸여 있으며, 처음에는 용액에서 발광하지 않는 고체 상태의 물질이 발광 특성을 갖도록 처리될 수 있다.

[0004] 상기와 같은 특성은 오래 전에 이소시아닌에서 처음 설명되었는데, 상기 이소아닌 화합물을 이용한 연구에서는 J 응집을 설명하고 분자 간 기여로 인한 발광 향상을 강조하였다.

[0005] 이후, 다양한 스틸벤 분자에 대해 저온 및 고점도 용액에서 분자 내 기여도에 대해 검토하여, J-응집과 분자 내 평탄화의 시너지 효과에 의해 형성되는 분자에서 관찰되는 특성인 응집 유도 방출 향상(AIEE)을 밝혀냈다. 일반적으로 AIEE 특성을 가진 발광체는 용액에서 현저한 방출을 나타내며, 응집 시 발광 특성이 눈에 띄게 향상될 수 있다. 엑시머(excimer) 형성, 친유성 상호 작용, J-응집 및 활성화된 인광을 통해 AIEE 특성을 나타낼 수 있다.

[0006] 최근에는 고체 및 용액상에서 강하게 방출하는 이중 상태 방출(dual-state emission, DSEgens)을 가진 발광체에

대한 관심이 증가하고 있다.

[0007] 상기 이중 상태 방출 특성을 나타내는 발광체는 광전자 장치 및 세포 이미징과 같은 다양한 응용 분야에서 활용이 가능하다.

[0008] 다만, 상기 이중 상태 방출 특성을 가진 발광체의 제조를 위한 적절한 제조 방법이 확립되지 않아 이에 대한 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR 10-2021-0133609 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 이중 상태 방출 특성을 가진 형광 염료 조성물을 제공하는 것이다.

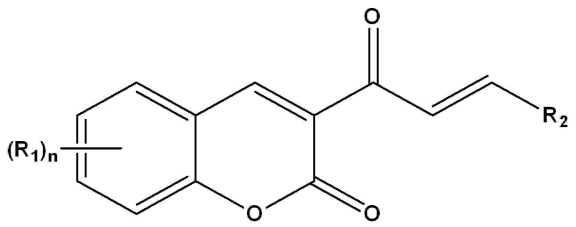
[0011] 본 발명의 다른 목적은 신규한 쿠마린 기반 화합물로, 액체 상태 및 고체 상태에서 모두 밝은 발광을 나타낼 수 있는 신규 유기 화합물을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 신규 유기 화합물을 포함하는 형광 염료 조성물로, 용매 변색 특성으로 인해, 극성이 높은 용매에서 적색편이 방출을 나타내며, 물과 같은 용매의 비율이 증기함에 따라 상기 화합물의 응집에 의한 적색 편이 방출 특성을 나타낼 수 있어, 재기록 가능한 데이터 저장매체, 유기 광전자 소자, 생물학적 이미징을 위한 형광 시스템 등에 적용할 수 있는 형광 염료 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물에 관한 것이다:

[0014] [화학식 1]

[0015] 

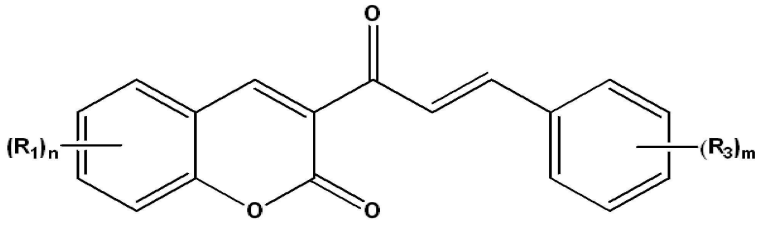
[0016] 여기서,

[0017] n은 1 내지 4의 정수이며,

[0018] R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

[0019] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0020] [화학식 2]

[0021] 

[0022] 여기서,

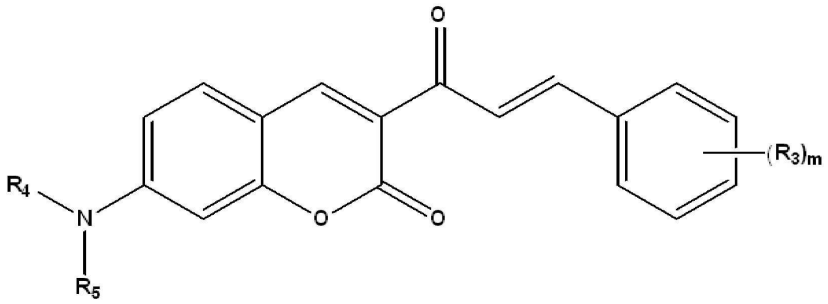
[0023] n 및 R_1은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[0024] m은 1 내지 5의 정수이며,

[0025] R_3는 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

[0026] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0027] [화학식 3]

[0028] 

[0029] 여기서,

[0030] m 및 R_3는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

[0031] R_4 및 R_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

[0032] 또한, 상기 R_4 및 R_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기일 수 있다.

[0033] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 이중 상태 방출 특성을 가진 형광 염료 조성물은 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0034] 또한, 상기 염료 조성물은 용매 변색 광학 특성을 나타낼 수 있다.

[0035] 또한, 상기 형광 염료 조성물은 용매의 극성이 증가됨에 따라 적색 편이 방출을 나타낼 수 있다.

[0036] 또한, 상기 형광 염료 조성물은 THF 용액에서 청색 또는 녹색 방출을 나타내며, 수용성 THF 용액에서는 적색 편이 방출을 나타낼 수 있다.

[0037] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 재기록 가능한 데이터 저장매체은 상기 형광 염료 조성물을 포함할 수 있다.

[0038] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 유기 광전자 소자는 상기 형광 염료 조성물을 포함할 수 있다.

[0039] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 생물학적 이미징을 위한 형광 시스템은 상기 형광 염료 조성물을 포함할 수 있다.

[0040] 본 발명에서 “수소”는 특별히 한정하지 않는 한, 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0041] 본 발명에서 “할로겐기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0042] 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.

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] 본 발명에서 "알킬티오"는 황 연결(-S-)을 통해 결합된 상기 기재된 알킬기를 의미한다.

[0046] 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 있으며, 구체적으로 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 트리페닐기, 파이레닐기, 페날레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 플루오레닐기는 치환될 수 있으며, 인접한 기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0047] 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.

[0048] 본 발명에서 “아릴옥시”는 RO-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R은 탄소수 6 내지 60개의 아릴을 의미한다. 이러한 아릴옥시의 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0049] 본 발명에서 “알킬옥시”는 R'O-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R'는 탄소수 1 내지 40개의 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함할 수 있다. 알킬옥시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0050] 본 발명에서 “알콕시”는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나,

탄소수 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 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.

[0052] 본 발명에서 “아릴아미노기”는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환된 아민을 의미한다.

[0053] 본 발명에서 “알킬아미노기”는 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 치환된 아민을 의미한다.

[0054] 본 발명에서 “아르알킬아미노기”는 탄소수 6 내지 30의 아릴-알킬기로 치환된 아민을 의미한다.

[0055] 본 발명에서 “헤테로아릴아미노기”는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 헤테로고리기로 치환된 아민기를 의미한다.

[0056] 본 발명에서 “헤테로아르알킬기”는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.

[0057] 본 발명에서 “시클로알킬”은 탄소수 3 내지 40개의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노르보닐(norbornyl), 아다만틴(adamantine) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0058] 본 발명에서 “헤테로시클로알킬”은 탄소수 3 내지 40개의 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이러한 헤테로시클로알킬의 예로는 모르폴린, 피페라진 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0059] 본 발명에서 “알킬실릴”은 탄소수 1 내지 40개의 알킬로 치환된 실릴이고, “아릴실릴”은 탄소수 6 내지 60개의 아릴로 치환된 실릴을 의미한다.

[0060] 본 발명에서 “축합고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

[0061] 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.

[0062] 본 발명에서 “방향족 탄화수소고리”의 예로는 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 등이 있으나 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0063] 본 발명에서 “지방족 헤테로고리”란 헤테로원자 중 1개 이상을 포함하는 지방족고리를 의미한다.

[0064] 본 발명에서 "방향족 헤테로고리"란 헤테로원자 중 1개 이상을 포함하는 방향족고리를 의미한다.

[0065] 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. 상기 치환기는 수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 3 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, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있으나, 상기 예시에 국한되지 않는다.

발명의 효과

[0066] 본 발명은 신규한 쿠마린 기반 화합물로, 액체 상태 및 고체 상태에서 모두 밝은 발광을 나타낼 수 있다.

[0067] 또한, 상기 신규 유기 화합물을 포함하는 형광 염료 조성물로, 용매 변색 특성으로 인해, 극성이 높은 용매에서 적색편이 방출을 나타내며, 물과 같은 용매의 비율이 증기함에 따라 상기 화합물의 응집에 의한 적색 편이 방출 특성을 나타낼 수 있어, 재기록 가능한 데이터 저장매체, 유기 광전자 소자, 생물학적 이미징을 위한 형광 시스템 등에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0068] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 다양한 용매 별 형광 스펙트럼 측정 결과이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 톨루엔 및 DMSO 용액에서의 육안 색상을 확인한 결과이다.

도 3는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 고체 상태 및 THF 용액에서의 형광 스펙트럼 측정 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 UV 램프 하에서 THF 용액 및 고체 상태의 색상에 관한 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 용액 상태 및 고체 상태의 에너지 최적화 구조에 관한 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 THF 용액에서의 실험적 UV-vis 스펙트럼에 대한 바닥 상태 TD-DFT 계산에서 얻은 에너지 레벨 다이아그램 및 DFT 최적화 구조에 관한 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 THF 용액의 다양한 몰 분율에서의 형광 스펙트럼이며, UV 램프 하에서 색상 변화를 확인한 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 95% H2O-THF 용액에서의 DLS 실험결과이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 95% H2O-THF 용액에서의 SEM 이미지이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 UV 광 아래에서 DCM 증기 제거 주기를 확인할 수 있는 패턴 이미지이며, 용매 변색 특성에 대한 실험 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0069] 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.

[0070] 최근 유기 발광 물질은 바이오 이미징, 광전자, 화학 센서, 포토닉스, 유기 발광 다이오드, 태양 전지 등 다양한 응용 분야로 인해 관심이 높아지고 있다. 피렌, 로다민, 시아닌, 플루오레세인, 페릴렌 등 초기에 조사된 형광체는 묽은 용액에서 관찰되는 발광 특성을 가지고 있었으며, 응집 상태 또는 고농도 용액에서 발광 소멸이 관찰되었다.

[0071] 응집 상태에서의 방출 소멸에 대한 원인은 분자의 평탄성 때문일 수 있으며, 비방사 경로를 통한 응집 촉진 분자 간 상호 작용으로 인해 ACQ(aggregation-caused quenching) 효과가 발생하였다. 반대로 헥사페닐실롤과 테트라페닐에틸렌을 포함하는 코어를 가진 발광체에서 AIE(aggregation-induced emission) 효과가 관찰되었으며, 응집된 상태에서의 분자 내 회전으로 인해 이러한 특성을 얻을 수 있었다.

[0072] 응집 상태에서는 발광을 보이지만 용액 상태에서는 발광이 없는 발광 물질이 있으며, 용액과 고체 상태 모두에서 발광하는 특성은 매우 드물다. AIE/AIEE 공정은 응집된 상태에서 강한 형광을 내는 발광체를 개발할 수 있는 공간을 열어주었다. ACQ와 AIE 분자의 발광 현상은 두 분자 사이의 큰 간극을 의미하므로 간극을 메우고 다중 상태 발광을 가진 분자를 얻는 것은 어려운 일이며, 이는 응용 분야를 넓힐 수 있다.

[0073] 이러한 다중 상태 방출(MSE) 특성은 용액과 고체 상태(결정)뿐만 아니라 비정질 상태와 수성 현탁액에서도 발생하며, 이러한 유형의 분자는 매우 희소하다. 선행 연구를 살펴보면, 유기 발광체가 공액 유도 강성과 비틀림 분자의 공간 공액을 통한 이중 상태 방출 특성을 가지고 있다는 것을 확인하였다.

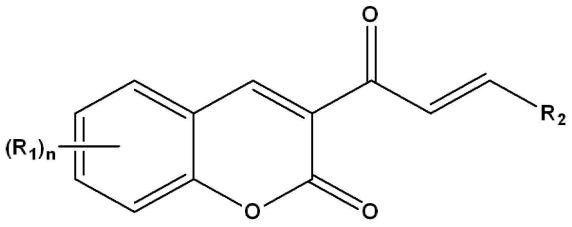
[0074] 트리페닐 피롤, 트리유니틸 퀴놀린, 디아릴말레이미드 올리고머의 코어를 포함하는 분자는 분자 간 상호 작용과 분자 내 회전으로 인해 고체 및 용액 상태 방출을 나타낼 수 있다. 고체 상태에서는 활성이고 용액 상태에서는 클로로포름이나 디클로로메탄 또는 테트라하이드로푸란과 같은 특정 용매에서만 활성인 이중 상태 발광 발광체(dual state emitting luminogens, DSEge)이 여러 개 개발되었으며, 모든 유형의 용매에서 발광 특성을 나타낸 화합물은 없다.

[0075] 또한 용매에 따라 광 발광에 차이가 있다. 용액 또는 응집 상태에서 효율이 좋은 유기 발광체의 사용이 증가함에 따라 분자 설계 전략이 부족하고 잘 정립된 메커니즘이 없기 때문에 효율적인 이중 상태 방출 분자에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0076] 본 발명에서는 치환된 쿠마린 모이오티(moiety)가 전자 주개로 작용하고 화합물의 C=O기와 C=C기가 전자 받개로 작용하는 두 가지 쿠마린 기반 유도체를 합성하였다. 신규 화합물인 BYEM 및 GREM은 응집에 의한 퀀칭(quenching)(ACQ)과 응집에 의한 발광(AIE) 사이의 간극을 메워 용액과 고체 상태 모두에서 밝은 발광을 나타낼 뿐만 아니라 양의 용매 변색(solvachromism) 거동을 보였다. BYEM 및 GREM의 방출 최대치는 극성이 높은 용매에서 점진적으로 적색 이동하였다. 또한 물과 같은 용매의 비율이 높을수록 상기 화합물은 응집에 의한 적색 편이 방출을 나타내었다. 용액 상태에서 BYEM과 GREM은 각각 0.31과 0.37의 양호한 양자 수율로 밝은 청색과 녹색 방출을 나타냈다. BYEM과 GREM의 형광 수명은 각각 2.12ns와 2.23ns로 계산되었다. 밀도 함수 이론(DFT) 방법은 최적화를 계산하고 고체 상태에서의 적색 편이 방출을 지원하는 데 매우 유용하였다. 이중 상태 방출 거동과 용매 변색(solvatochromic) 특성의 실제 적용에 대해서도 확인하였다.

[0077] 구체적으로 상기 본 발명의 신규한 쿠마린 유도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0078] [화학식 1]

[0079] 

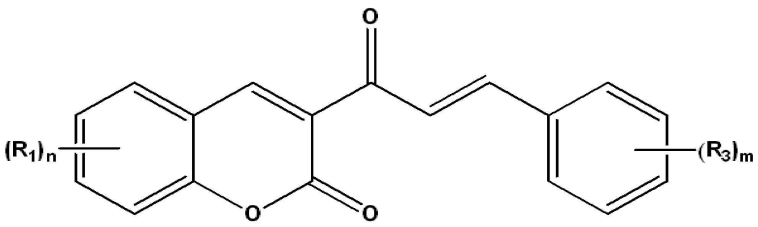
[0080] 여기서,

[0081] n은 1 내지 4의 정수이며,

[0082] R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

[0083] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0084] [화학식 2]

[0085] 

[0086] 여기서,

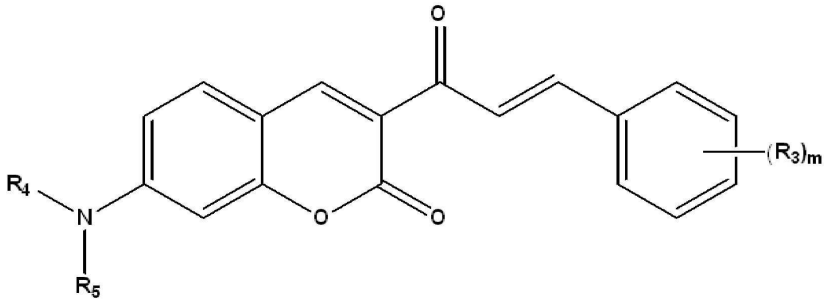
[0087] n 및 R_1은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[0088] m은 1 내지 5의 정수이며,

[0089] R_3는 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

[0090] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0091] [화학식 3]

[0092] 

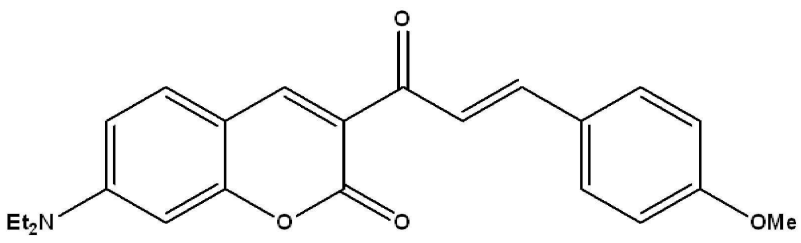
[0093] 여기서,

[0094] m 및 R_3는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

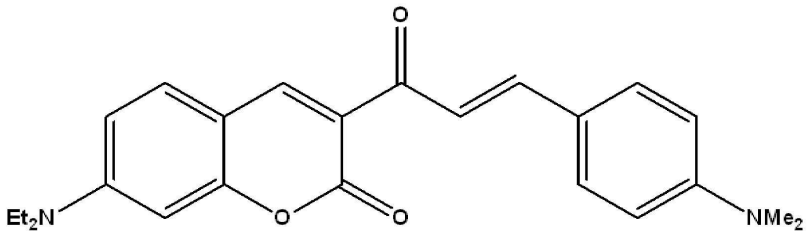
[0095] R_4 및 R_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

[0096] 상기 R_4 및 R_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기이며, 바람직하게는 탄소수 1 내지 30의 알킬기이며, 보다 바람직하게는 에틸기일 수 있으나 상기 예시에 국한되지 않는다.

[0097] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0098] 

BYEM



GREM

[0099]

[0100] 실험예

[0101] 재료 및 기기

[0102] 합성 및 광물리 연구에 사용된 모든 화학물질과 용매는 시그마-알드리치 및 도쿄 케미칼에서 구입하여 그대로 사용하였다. 모든 1H-NMR 및 13C-NMR은 브루커(AVANCE III 600) 분광기로 측정하였으며, 화학적 이동은 백만 분의 1 단위로 표현하였다. 합성된 모든 화합물의 고해상도 전기분무 이온화 질량 스펙트럼(ESI-HRMS)은 Sciex(1290 infinity II/TripleTOF 5600 plus) 질량 분석기로 측정하였다. 모든 화합물의 IR 스펙트럼은 KBr 펠릿을 사용하여 브루커 알파 FT-IR 분광기로 기록하여 400-4000 cm^{-1} 범위의 스펙트럼을 얻었다. 자외선 스펙트럼을 측정하기 위해 애질런트 8453 자외선 분광광도계를 사용하였다. 형광 스펙트럼은 쿼츠 큐벳(경로 길이 1cm)이 있는 Varian Cary Eclipse 분광광도계를 이용하였다. 형광 측정은 해당 max에서 분자를 여기시키고 방출 피크를 얻는 방식으로 측정하였으며, 여기 대역폭과 방출 대역폭은 두 분자 모두에 대해 3nm로 유지하였다. 용액 상태의 샘플에 대한 수명은 형광 수명 분광기(Fliorolog-QM, horiva)를 사용하여 적절한 시간 분해능 분광광도계로 5초에서 초 단위로 측정하였다. 동적 광 산란(DLS) 측정을 위해 나노 입자 크기 분석기 Sympatec(모델명: NANOPHOX)을 사용하였다. 전계 방출 주사 전자 현미경(FESEM) 분석은 이 모델을 사용하여 수행하였다: CLARA; TESCAN.

[0103] 이중 상태 발광 화합물(BYEM 및 GREM)의 합성 및 특성 분석

[0104] 3-아세틸-7-(디에틸아미노)-2H-크로멘-2-원(3-acetyl-7-(diethylamino)-2H-chromen-2-one)의 합성 및 특성 분석(1)

[0105] 4-(디에틸아미노)살리실알데히드(4-(Diethylamino)salicylaldehyde, 0.9 g, 5mmol), 에틸 아세토아세테이트(ethyl acetoacetate, 1.0 g, 7.5mmol) 및 피페리딘(piperidine) 0.3 mL의 혼합물을 20 mL의 에탄올에 6 시간 동안 환류시킨 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 용액을 감압하에 농축하였다. 고체 노란색 침전물을 여과하고 수집하였다. 에탄올에서 화합물 1을 81%(1.05 g)의 수율로 반짝이는 노란색 결정으로 후속 결정화하였다.

[0106] HRMS: Calcd: m/z = 260.1287; Found: m/z =260.1292; $[C_{15}H_{17}NO_3 + H]^+$; ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.362 (1H, s), 7.317 (1H, d, ^{3}J= 9.0 Hz), 6.538 (1H, dd, ^{3}J= 9.0 Hz, ^{4}J= 2.4 Hz), 6.395 (1H, d, ^{4}J= 2.4 Hz), 3.370 (4H, q), 2.608 (3H, s). 1.161 (6H, t, ^{3}J= 7.2 Hz) ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 195.9, 161.0, 158.9, 153.1, 148.0, 132.0, 116.3, 110.0, 108.3, 96.7, 45.3, 30.7, and 12.6, FTIR in KBr disk (ν/cm^{-1}): 2964.10, 1714.74, 1659.90, 1610.96, 1566.02, 1493.15, 1418.02, 1360.02, 1339.62, 1272.89, and 1185.52

[0107] (E)-7-(디에틸아미노)-3-(3-(4-메톡시페닐) 아크릴로일)-2H-크로멘-2-원((E)-7-(diethylamino)-3-(3-(4-methoxyphenyl) acryloyl)-2H-chromen-2-one, BYEM)의 합성 및 특성화

[0108] 화합물 1(0.518 g, 2.00 mmol) 및 4-애니스알데히드(4-Anisaldehyde, 0.408 g, 3mmol)를 건조 에탄올 15 mL에 용해시킨 후 피페라진 1 mL를 첨가하였다. 그런 다음 혼합물을 섭씨 90도에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 후 녹황색 침전물을 얻었다. 상기 침전물을 여과하여 수집한 다음 에탄올로 세척하고 진공에서 건조시켰다.

[0109] Yield: 71%pho (0.538 g). HRMS: Calcd: m/z = 378.1705; Found: m/z =378.2473; $[C_{23}H_{23}NO_4 + H]^+$; ^{1}H NMR (600

MHz, $CDCl_3$) δ: 8.479 (1H, s), 7.958 (1H, d, ^3J= 15.6 Hz), 7.733 (1H, d, ^3J= 15.6 Hz), 7.567 (2H, d, ^3J= 9.0 Hz), 7.348 (1H, d, ^3J= 9.0 Hz), 6.838 (2H, d, ^3J= 9.0 Hz), 6.547 (1H, dd, ^3J= 9.0 Hz, ^4J= 2.4 Hz), 6.423 (1H, d, ^4J= 2.4 Hz), 3.779 (3H, s), 3.378 (4H, q), 1.168 (6H, t, ^3J= 7.2 Hz) ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 186.6, 161.6, 161.1, 158.8, 153.0, 148.7, 143.4, 131.8, 130.6, 128.4, 122.8, 117.1, 114.4, 109.9, 108.8, 96.8, 55.5, 45.3, 12.6, 1.1. FTIR in KBr disk (ν/cm^{-1}): 2963.81, 1718.40, 1615.14, 1566.98, 1506.97, 1417.40, 1346.13, 1255.29, 1168.54, 1137.44

[0110] (E)-7-(디에틸아미노)-3-(3-(4-(디메틸아미노) 페닐)아크릴로일)-2H-크로멘-2-원((E)-7-(diethylamino)-3-(3-(4-(dimethylamino) phenyl)acryloyl)-2H-chromen-2-one, GREM)의 합성 및 특성 분석

[0111] 화합물 1(0.518 g, 2.00 mmol)과 4-디메틸아미노벤잘데히드(4-Dimethylaminobenzaldehyde, 0.447 g, 3 mol)를 건조 에탄올 15 mL에 용해시킨 후 피페라진 1 mL를 첨가하였다. 그런 다음 혼합물을 섭씨 90도에서 12시간 동안 교반하였다. 형성된 침전물을 여과하고 에탄올로 세척하여 밝은 빨간색 고체로서 화합물(0.64g, 82%)를 얻었다.

[0112] HRMS: Calcd: m/z = 391.2022; Found: m/z =391.2061; $[C_{24}H_{27}N2O_3 + H]^+$; ^1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.473 (1H, s), 7.880 (1H, d, ^3J= 15.6 Hz), 7.757 (1H, d, ^3J= 15.6 Hz), 7.519 (2H, d, ^3J= 9.0 Hz), 7.339 (1H, d, ^3J= 9.0 Hz), 6.611 (2H, d, ^3J= 9.0 Hz), 6.537 (1H, dd, ^3J= 9.0 Hz, ^4J= 2.4 Hz), 6.421 (1H, d, ^4J= 2.4 Hz), 3.371 (4H, q), 2.966 (6H, s), 1.164 (6H, t, ^3J= 7.2 Hz); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 186.4, 161.1, 158.6, 152.8, 152.1, 148.3, 144.8, 131.7, 130.9, 123.5, 119.9, 117.7, 111.9, 109.8, 108.8, 96.8, 45.2, 40.3, 12.6, 1.2. FTIR in KBr disk (ν/cm^{-1}): 1704.92, 1616.92, 1573.71, 1497.76, 1344.65, 1127.04, 1055.59, 812.07, 666.03.

[0113] 여기 상태 수명 계산

[0114] 여기 파장 405nm에서 시간 상관 단일 광자 계수(TCSPC) 시스템을 사용하여 테트라하이드로푸란(THF) 용액에서 BYEM 및 GREM의 형광 수명을 계산하였다. 정상 상태 형광 측정에서 관찰된 대로 해당 방출 최대값에서 형광 감쇠를 조사하였다. 얻은 데이터를 맞추기 위해 Ez 시간 감쇠 분석 소프트웨어를 사용하였다. 형광 감쇠는 χ2 ~1의 이항 지수 함수로 적합했으며, 이는 잘 맞음을 나타낸다. 다중 지수 붕괴 방정식을 사용하여 실험 수명을 계산하였다:

[0115] $$<\tau> = \sum a_i \tau_i$$

[0116] 여기서 i번째 감쇠 성분의 진폭은 $a_i = \alpha_i / \Sigma \alpha_i$이고 i번째 성분의 여기 상태 발광 수명을 τ_i라고 한다.

[0117] 양자 수율 측정

[0118] 용액 상태의 BYEM 및 GREM 형광 샘플에 대한 양자 수율은 광학적으로 일치하는 플루오레세인을 표준으로 사용하여 측정하였다(0.1M 수산화나트륨 용액에서 Ts는 0.91이다). 양자 수율 측정에 따르는 방정식은 다음과 같다.

[0119] $$\emptyset x = \emptyset s \left(\frac{Fx}{Fs}\right) \left\{\frac{1-10^{-AS}}{1-10^{-AX}}\right\} (\eta_x/\eta_s)^2$$

[0120] 여기서 Fx는 고휘도 염료의 양자 수율을 나타내고 Ts는 표준의 양자 수율을 나타낸다. Fx는 보정된 방출 스펙트럼의 통합 영역이고 Fs는 표준 방출 스펙트럼이다. Ax는 고휘도 염료의 흡광도이며 표준 시료의 여기 파장에서의 흡광도 및 용매 굴절률은 η로 표시하였다.

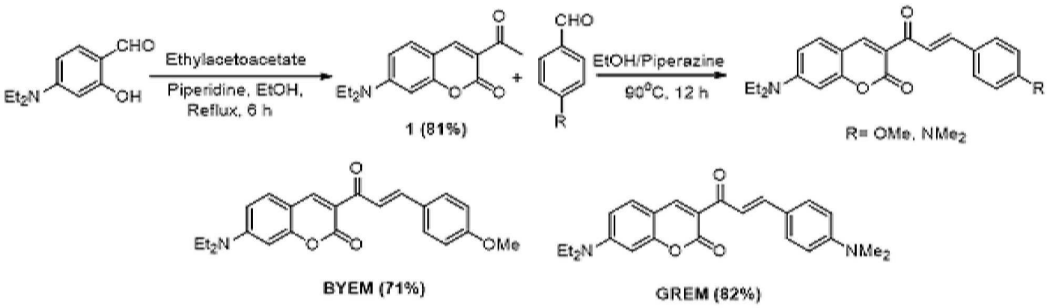
[0121] 전산 연구

[0122] 고시정성 염료 BYEM 및 GREM의 전자적 특성은 밀도 기능 이론(DFT) 계산을 통해 확인하였다. 이 계산은 6-31G+(d, p) 기저 세트의 B3LYP 교환-상관 함수를 사용하는 가우시안 09(G09) 프로그램을 사용하여 수행하였다.

[0123] 합성 및 특성 분석.

[0124] 쿠마린 기반 화합물 BYEM 및 GREM은 두 단계로 합성하였다(화학식 1). 먼저 4-(디에틸아미노)살리실알데히드, 에틸 아세토아세테이트 및 피페리딘을 에탄올에 환류하여 3-아세틸-7-(디에틸아미노)-2H-크로멘-2-원(1)을 고수율(81%)로 분리하였다.

[0125] 상기 화합물 1을 에탄올 및 피페라진 배지에서 4-아니스알데히드 및 4-디메틸 아미노벤즈알데히드와 함께 90℃에서 12시간 동안 교반하여 화합물 1을 얻었으며, 각각 양호한 수율(71% 및 82%)로 황색 및 적색 고체로 분리하였다. 화합물 1, BYEM 및 GREM은 1D (1H, 13C) NMR 분광법, HRMS 분광법 및 FTIR 연구를 통해 완전히 특성화하였다. 실온에서 $CDCl_3$에 기록된 화합물 1, BYEM 및 GREM의 1H 및 13C NMR 스펙트럼은 예상되는 모든 공명을 명확하게 보였다. 화합물 1, BYEM 및 GREM의 HRMS 스펙트럼은 각각 m/z = 260.1292 (계산 260.1287), 378.2473 (계산 378.1705) 및 391.2061 (계산 391.2022)에서 분자 피크를 나타냈다.



[0127]

[0128] 용매 변색 특성

[0129] 화합물 BYEM 및 GREM (10 μM)의 용매 변색 특성을 조사하기 위해 용매 시스템의 극성을 증가시켜 UV-Vis 및 형광 연구를 수행하였다. 용매 극성의 변화에 따라 분자 BYEM 및 GREM의 UV-Vis 스펙트럼에 큰 변화가 없음을 명확하게 관찰하였다.

[0130] 흡광도 결과로부터 용매 극성은 BYEM과 GREM 분자의 기저 상태 전이에 영향을 줄 수 없다는 결론을 내릴 수 있다. 그럼에도 불구하고 BYEM과 GREM의 형광 스펙트럼은 톨루엔에서 DMSO로 용매 극성이 변함에 따라 눈에 띄는 변화를 보였다.

[0131] 용매의 극성을 톨루엔에서 DMSO로 강화했을 때 BYEM 및 GREM에서 각각 상당한 적색 이동이 관찰되었는데, 이는 치환된 쿠마린 모이티어에서 전자가 결핍된 C=O 및 C=C 그룹으로의 전형적인 분자 내 전하 이동(ICT) 전이로 인한 것이다.

[0132] 극성이 낮은 톨루엔 용매에서 분자 BYEM과 GREM의 형광은 각각 476nm와 539nm에서 발견되지만, 극성이 높은 DMSO 용액에서는 형광 최대값이 531nm와 631nm로 크게 변색되었다(도 1A 및 1B). 용매 극성을 톨루엔에서 DMSO로 바꾸면 자외선 아래에서 육안으로 색이 변하는 것을 명확하게 관찰할 수 있다(도 2).

[0133] 이중 상태 방출 거동

[0134] 이중 상태 발광(DSE)을 보이는 화합물은 고체 상태뿐만 아니라 용액 상태에서도 밝은 발광을 보이는 뚜렷한 분자 모이어티이다. 용액 상태에서 밝은 발광 특성을 가진 고도로 공액화되고 단단한 분자는 응집된 상태에서의 상호 작용으로 인해 형광이 감소하는 ACQ에 직면한다. AIE 분자는 분해된 상태에서는 거의 발광하지 않지만 응집된 상태에서는 밝은 발광을 나타낸다. 그러나 선행 연구에 의하면, 경직화가 높은 총 방출에 기여하는 여러 요인 중 하나에 불과하다고 지적했습니다. 위의 요인을 고려할 때 이중 상태 방출 분자의 설계에는 고체 상태에서의 π-π 상호 작용을 줄이기 위해 형태적 자유도를 가진 공액 단위의 존재가 포함되어야 한다. 마찬가지로 이러한 분자는 용액 상태에서의 비방사 붕괴를 최소화하기 위해 빠른 분자 운동을 포함해야 한다. 여기서 종래 쿠마린 기반 화합물은 용액과 고체상에서 똑같이 높은 발광성을 보이는 모방할 수 없는 광물리학적 특성을 보여주었다.

[0135] 반면, 합성된 화합물인 BYEM 및 GREM은 자외선 램프 아래에서 각각 고체 상태에서 밝은 노란색과 붉은색을 나타내고, 테트라하이드로푸란(THF) 용액에서는 UV 램프에 노출되었을 때 BYEM과 GREM이 각각 밝은 파란색과 녹색을 발광하는 것으로 나타났다.

[0136] 두 분자(BYEM 및 GREM)의 고유한 방출 특성을 조사하기 위해 먼저 흡수 및 방출 스펙트럼을 측정하였다. 이중

상태 방출 분자 BYEM 및 GREM(10 μM)의 흡수 스펙트럼은 THF 용액에서 측정하였다. BYEM 및 GREM은 각각 약 449nm와 465nm에서 유사한 최대 흡수 대역을 나타내며, 이는 쿠마린 모이어티와 치환된 페닐 단위로 구성된 공액 구조의 π-π* 전이로 할당되었다. 분자의 형광 스펙트럼은 이들 화합물을 잘 녹이는 묽은 THF 용액(10 μM)에서 측정하였다. BYEM 및 GREM의 방출 최대값은 각각 495nm와 568nm이며(도 3), 이는 쿠마린 모이어티와 치환된 페닐 유닛을 포함하는 공액 구조의 방출에 기인할 수 있다. 자외선 조사에서 BYEM 및 GREM은 희석된 THF 용액에서 각각 밝은 파란색과 녹색 방출을 나타냈다(도 4).

[0137] THF 용액에서 분자의 형광 특성은 화합물의 구조에 따라 달라진다. 공여 능력이 증가함에 따라 방출 파장이 적색 편이되었다. 도 3A에 표시된 바와 같이, 분자 BYEM의 형광 최대치는 전자를 덜 공여하는 메톡시 모이어티의 존재로 인해 495nm에서 관찰되는 반면, GREM의 방출 최대치는 N,N-디메틸 치환으로 인해 568nm에서 관찰되었다(도 3B). 시간 분해 PL 붕괴 계산에서, THF 용액에서는 BYEM 및 GREM의 수명이 각각 2.12 및 2.23 ns로 계산되었다. 플루오레세인을 기준으로 사용한 THF 용액에서 분자 BYEM 및 GREM의 양자 수율은 각각 0.31 및 0.37로 나타났다.

[0138] 상기 두 화합물 BYEM과 GREM은 고체 상태에서 밝은 형광을 나타냈다. 자외선 조사에서 BYEM과 GREM은 각각 밝은 노란색과 붉은색을 나타내며 방출 최대값은 각각 590nm와 622nm에 위치하였다(도 3 및 4). 용액 상태와 유사하게, 화합물 GREM은 GREM 모이어티의 N,N-디메틸 치환으로 인해 BYEM과 비교했을 때 적색 편이 방출을 나타냈다. 도 3A와 B는 분자의 형광 최대값이 THF 용액에서는 495nm와 568nm에서 발견되는 반면, 고체 상태에서는 각각 590nm와 622nm로 적색 편이됨을 보여주었다. 방출 최대치의 적색편이는 고체 상태의 단단한 패킹 구조와 분자간 상호 작용 때문일 수 있다. 상기 결과는 화합물 BYEM과 GREM이 이중 상태 방출을 특성을 나타냄을 의미한다.

[0139] 이론적 연구

[0140] 분자의 서로 다른 전자 상태에 대한 전자 구조와 에너지 준위에 대한 통찰력을 얻기 위해 THF에서 밀도 기능 이론 (DFT) 계산을 수행하였다. 화합물 BYEM과 GREM은 응집되지 않은 상태이기 때문에 파란색과 녹색 발광을 보이는 용액 상태인 반면, 고체 상태에서는 각각 노란색과 빨간색 발광을 보이는데, 이는 응집된 상태 때문일 수 있다.

[0141] 따라서 단량체 구조의 용액 상태와 고체 상태의 화합물에 대한 이론적 계산을 수행하여 이합체 구조로 간주하였다. 용액 상태(단량체 형태)와 고체 상태(이량체 형태)에서 BYEM과 GREM 분자의 HOMO와 LUMO 에너지 차이를 DFT를 사용하여 계산하였다.

[0142] 도 5와 같이, 분자 BYEM과 GREM의 HOMO는 해당 전자가 풍부한 쿠마린 모이어티에 분산되어 있고, LUMO는 화합물의 전자가 없는 단위로 퍼져 있다. 고체 상태의 분자 BYEM과 GREM의 HOMO 및 LUMO 에너지 차이(E)는 각각 △E = 1.49 eV 및 1.36 eV로 계산되었으며, 이는 용액 상태(△E: BYEM = 1.70 eV 및 GREM = 1.61 eV)보다 상당히 낮아 고체 상에서 적색편이가 방출되는 결과를 낳았다.

[0143] 또한, 용액과 고체 화합물인 BYEM과 GREM에서 HOMO와 LUMO의 에너지 차이를 비교하였다. 화합물 GREM의 에너지 갭(△E: 용액= 1.61 eV, 고체= 1.36 eV)이 화합물 BYEM의 에너지 갭(△E: 용액= 1.70 eV, 고체= 1.49 eV)보다 낮은 것은 GREM의 N,N-디메틸 모이어티의 전자 공여 능력이 BYEM의 메톡기보다 크기 때문에 용액과 고체 상태 모두에서 화합물 GREM의 적색편이 방출이 더 높아지기 때문이다.

[0144] BYEM 및 GREM의 흡수 스펙트럼을 담당하는 전자 전이에 대한 확인하기 위해 테트라하이드로푸란(THF)에서의 기하학적 최적화에 대한 시간 의존 밀도 범함수 이론(TD-DFT)에 대한 계산을 수행하였다.

[0145] 자외선 가시 영역의 전이는 다양한 전자 전이에 할당된다. 선택된 계산된 분자 궤도(MO)와 BYEM 및 GREM의 최적화된 기하학적 구조는 도 6과 같다. BYEM에 대한 TD-DFT 계산에 따르면 ~449nm의 실험적 전이 대역은 HOMO-1→LUMO, HOMO→LUMO 및 HOMO→LUMO+1(f=0.50, λmax=461.75nm)로 특징지어지는 강한 전이로 인해 발생하였다.

[0146] 이와 대조적으로 GREM의 경우 465nm에 중심을 둔 밴드는 HOMO-2→LUMO+1, HOMO-1→LUMO+1, HOMO→LUMO 및 HOMO→LUMO+1(f=0.38, λmax=472nm) 전이에 기인하였다.

표 1

[0147]

Compound	파장 (nm)		전이	진동자 강도(*f*)	기여 (CI)
	이론적 결과	실험적 결과			

BYEM	461.75 nm	449 nm	HOMO-1→LUMO HOMO →LUMO HOMO→LUMO+1	0.50	20.42% 60.48% 28.13%
GREM	472 nm	465 nm	HOMO-2→LUMO+1 HOMO-1→LUMO+1 HOMO→LUMO HOMO→LUMO+1	0.38	10.77% 10.99% 40.09% 40.11%

[0148] 응집으로 인한 적색 편이 방출(ACRE)

[0149] 자외선 아래에서 화합물 BYEM과 GREM(10 μM)은 묽은 THF 용액에서는 밝은 파란색과 녹색 빛을 방출하지만 고체 상태에서는 밝은 노란색과 빨간색 빛을 방출하였다(도 2). 이것은 화합물 BYEM과 GREM의 응집 유발 적색 편이 방출 특성의 초기 신호이다. 이 현상을 확인하기 위해 이원 용매 혼합물을 사용하여 분자의 형광 특성에 대한, BYEM과 GREM의 형광 특성을 조사하였다.

[0150] 화합물 BYEM과 GREM은 THF와 아세토니트릴과 같은 일반적인 유기 용매에는 잘 용해되지만, H2O에는 부분적으로만 용해되었다. 여기서는 응집 실험을 위해 물과 잘 섞이는 THF의 특성 때문에 THF/물 혼합물을 선택하였다. 화합물 BYEM과 GREM의 형광 최대 피크(10 μM)는 THF 용액에 대한 수용성 분획이 증가함에 따라 점차적으로 적색 편이 이동하였다.

[0151] 화합물 BYEM과 GREM은 100% THF 용액에서 각각 495 및 568nm에서 밝은 청색 및 녹색 방출을 보였지만, 흥미롭게도 95% H2O-THF 용액 혼합물에서는 각각 595 및 638nm에서 상당한 적색편이 방출을 보였다(도 7A 및 7B).

[0152] ACRE는 약한 분자 간 상호 작용에 의한 응집에 의한 형태 평탄화로 인해 고체 상태에서 확장된 π 접합을 나타낼 수 있는 고체 상태 발광 물질의 일반적인 현상이다. 응집된 상태에서 큰 적색 편이 방출 최대값은 J-응집의 발생을 의미하였다. 응집 상태에서의 방출 최대치뿐만 아니라 흡수 대역의 배색 이동(도 7A-7B)은 용액에서 J-응집체 형성에 기인할 수 있다. 자외선 아래에서 디지털 사진은 또한 응집된 상태에서 화합물 BYEM 및 GREM의 적색 편이 방출을 명확하게 보여준다(도 7C 및 7D). 분자의 흡광도 스펙트럼 BYEM 및 GREM(10 μM)은 THF 용액에서 H_2O(0-95%)의 양을 증가시키면서 측정하였다. 흡광도 스펙트럼에서 화합물 BYEM 및 GREM(10 μM)의 기준선이 상승하여 화합물 응집체에 의한 빛의 산란을 뒷받침하였다.

[0153] 동적 광 산란(DLS) 실험을 통해 95% 수용성 THF 용액에서 화합물 BYEM과 GREM의 응집 특성을 확인하였다. 응집 상태(fH2O = 95%)에서 BYEM의 평균 입자 크기(Zaverage)는 344.21nm로 나타났으며(도 8A), 화합물 GREM의 경우 평균 입자 크기는 fH2O = 95%에서 351.91nm로 계산되었다(도 8B). 또한, 응집된 상태의 BYEM 및 GREM 분자의 형태학적 특성은 SEM 연구에서 시각화되었으며, 이는 95% 수용성 THF 용액에서 응집체 형성을 명확하게 보여주었다(도 9A 및 9B).

[0154] 재기록 가능한 데이터 스토리지

[0155] 본 발명의 신규 화합물 BYEM과 GREM은 고체 상태에서 밝게 발광하기 때문에 실제 응용 분야에서 상당한 잠재력을 발휘할 것으로 예상된다. GREM의 높은 콘트라스트와 이중 상태 발광 특성 덕분에 새로운 데이터 저장 모델을 발견할 수 있다. 그 원리를 증명하기 위해 "충남대학교(CNU)"의 패턴을 그려서 화합물 GREM에 의한 고체 상태 방출을 확인하였다 (도 10A). 화합물 GREM을 THF에 용해하여 CNU의 패턴을 그렸다. 건조 후 선명한 빨간색 발광 CNU 패턴이 나타났다. 종이를 디클로로메탄 증기에 장시간 노출하면 패턴이 희미해지지만 실험실 자외선 아래에서 건조하면 다시 나타났다. 자외선을 조사했을 때 "CNU" 패턴의 밝은 붉은색은 DCM 증기로 간단히 처리한 후 황록색으로 급격히 변할 수 있으며, 이는 재기록 가능한 데이터 저장 애플리케이션에서 이중상태 발광 화합물의 잠재력이 매우 크다는 것을 보여준다.

[0156] 또한 딥 코팅 필터 용지의 밝은 적색 발광체를 톨루엔으로 처리했을 때 적색에서 황록색으로 크게 변화하는 것이 관찰되어 용매 변색 특성을 가진 이러한 화합물의 잠재력이 매우 크다는 것을 알 수 있다. (도 10B).

[0157] 요약하면, 두 가지 치환 쿠마린 기반 유도체인 BYEM과 GREM은 꼬인 단위와 함께 전자를 공여하는 그룹과 전자를 빼앗는 그룹의 조합을 도입하여 개발 및 합성되었으며, 여러 가지 독특한 광물리학적 특성을 보여준다. 상기 화합물들은 효율적인 이중 상태 방출 특성을 보여 ACQgens와 AIEgens의 전형적인 단점을 동시에 만족시킬 수 있다.

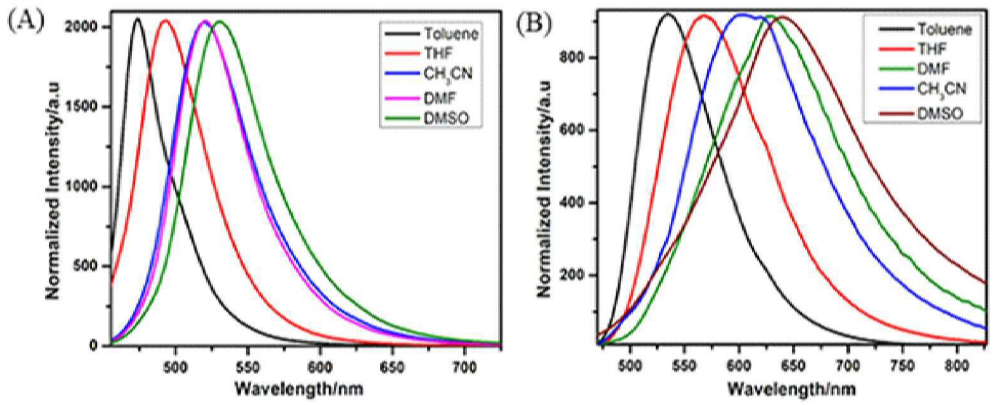
[0158] BYEM과 GREM은 테트라하이드로푸란(THF) 용액에서 밝은 청색과 녹색 방출을 방출하고, 고체 상태에서는 각각 밝은 노란색과 빨간색 방출로 바뀐다. BYEM과 GREM의 방출 최대값은 고체 상태에서 각각 495nm와 568nm에서 590nm와 622nm로 적색편이된다. 고체 상태뿐만 아니라 용액 상태에서도 화합물의 경질 및 뒤틀린 변형으로 인해 밝은 방출이 관찰되었다.

[0159] 이론적 계산에 따르면 고체 상태에서 상당한 적색 편이 형광 최대치를 보였다. 또한, 전자 주기 및 전자 받개 모이어티의 존재로 인해 이 화합물은 양의 용매 변색 거동과 다른 용매 극성을 나타냈다. 용매 극성이 톨루엔에서 DMSO로 증가함에 따라 화합물의 적색 편이 방출이 관찰되었다. 용매 극성이 톨루엔에서 DMSO로 변경되면 화합물 BYEM 및 GREM에 대해 상당한 적색 편이 방출이 관찰되었다. 적색 편이 방출을 유발하는 응집체는 물과 같은 용매를 더 높은 비율로 포함하는 용매에서 BYEM과 GREM을 화합하는 것으로 밝혀졌다. BYEM과 GREM은 100% THF 용액에서는 각각 495 및 568nm에서 밝은 청색 및 녹색 방출을 보였지만, 흥미롭게도 95% 수용성 THF 용액에서는 각각 595 및 638nm에서 상당한 적색 편이 방출을 보였다. 95% 수용성 THF 용액에서의 응집은 DLS 연구와 SEM 이미지로 뒷받침되었다. 본 발명의 신규 화합물이 높은 수분 분율에서 J-응집을 겪어 적색 편이 방출을 일으킬 것으로 예상하였다. 또한, DSEgen 분자를 사용한 재기록 가능한 데이터 저장 애플리케이션과 솔바토크로미즘 특성도 테스트 종이 키트로 확인하였다. 본 발명의 신규 유기 화화합물은 유기 광전자 소자, 생물학적 이미징 등 여러 실제 응용 분야에 적합하게 활용이 가능함을 의미한다.

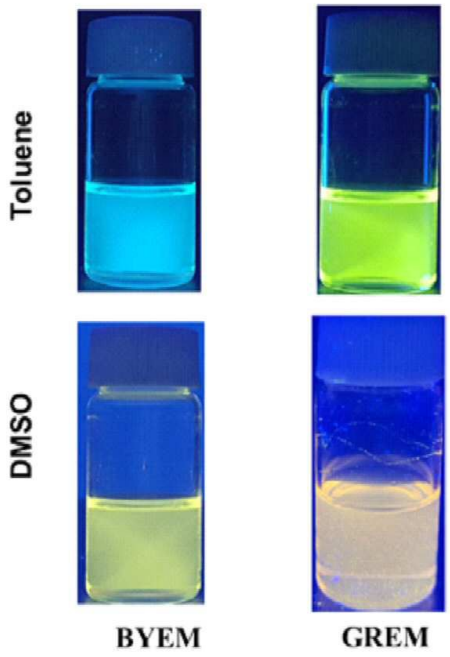
[0160] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

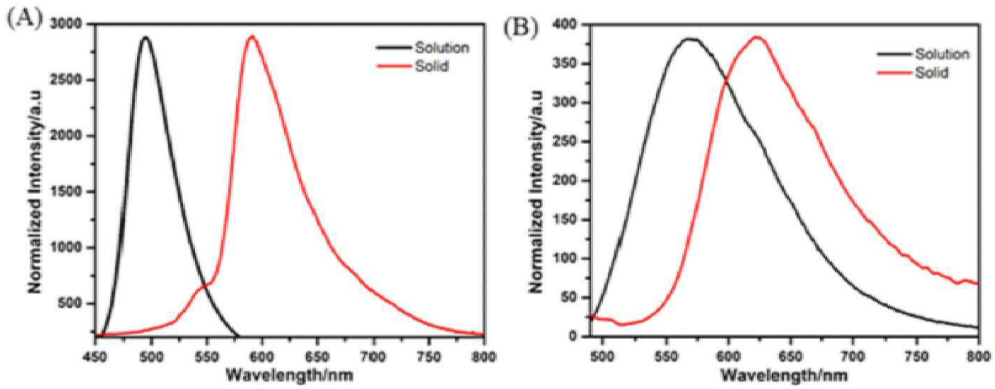
도면1



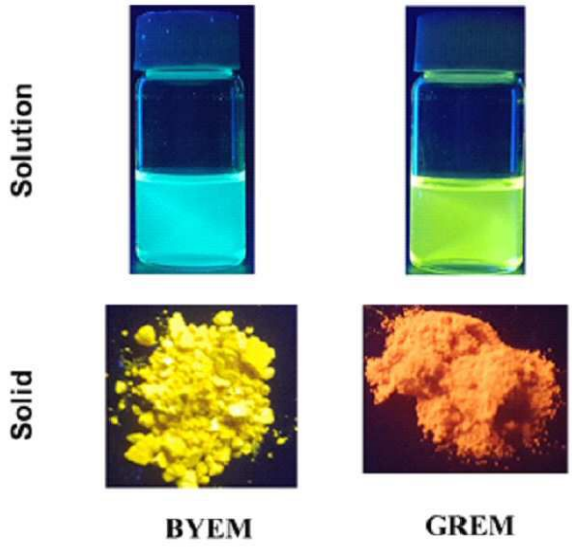
도면2


Toluene
DMSO
BYEM
GREM

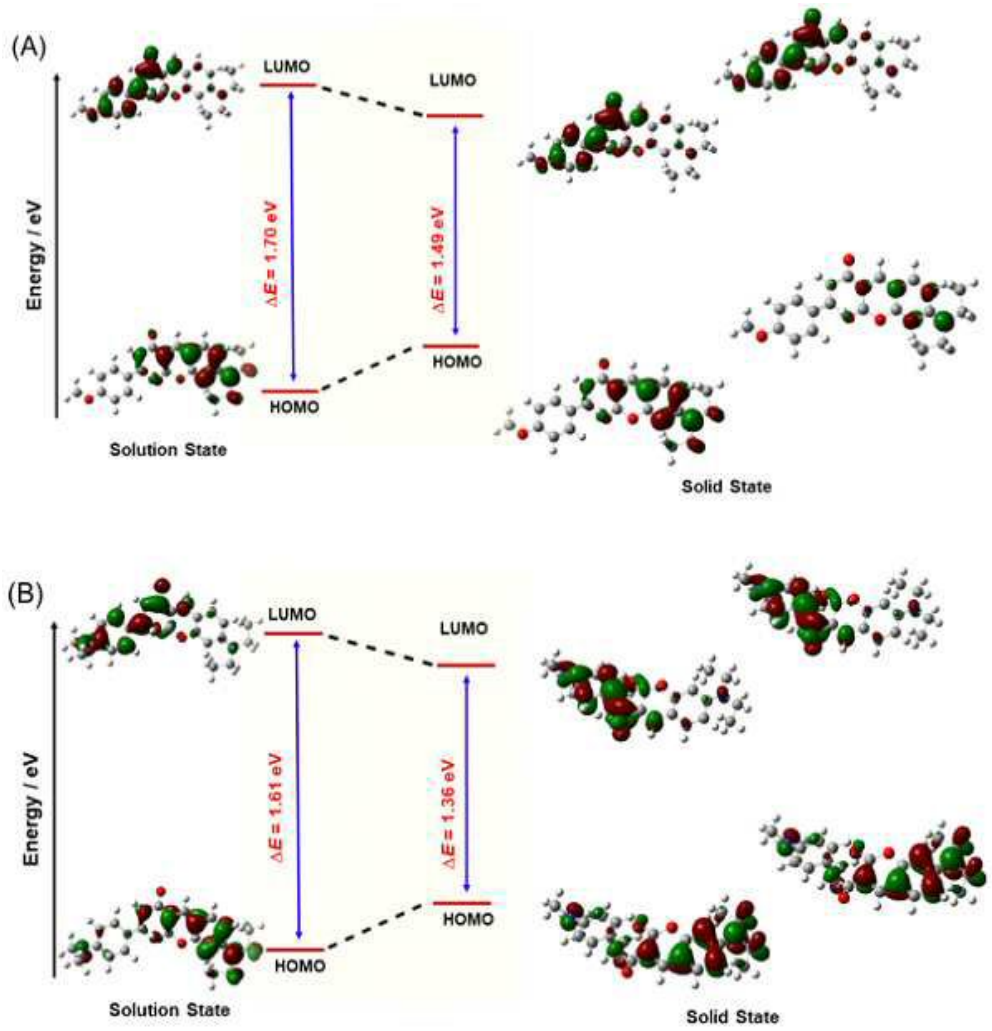
도면3


(A)
Solution
Solid
Normalized Intensity/a.u
Wavelength/nm
(B)
Solution
Solid
Normalized Intensity/a.u
Wavelength/nm

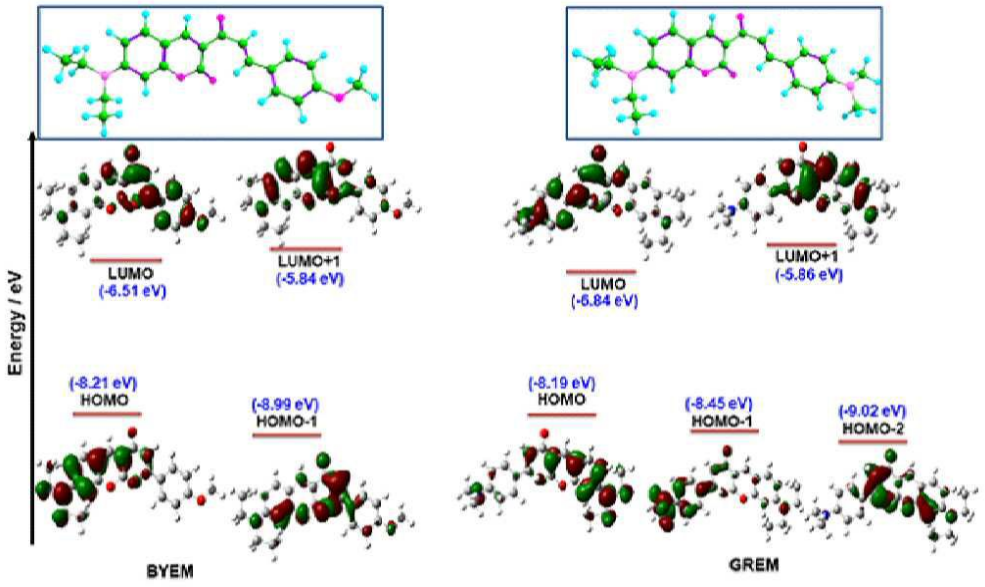
도면4


Solution
Solid
BYEM
GREM

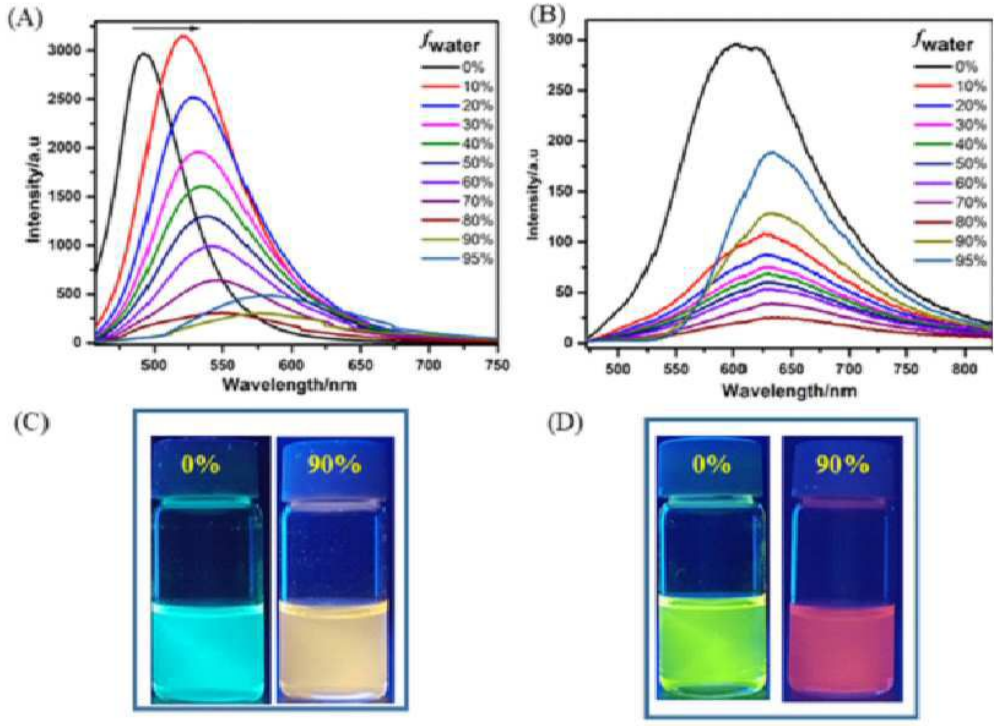
도면5


(A)
LUMO
LUMO
ΔE = 1.70 eV
ΔE = 1.49 eV
Energy / eV
HOMO
HOMO
Solution State
Solid State
(B)
LUMO
LUMO
ΔE = 1.61 eV
ΔE = 1.36 eV
Energy / eV
HOMO
HOMO
Solution State
Solid State

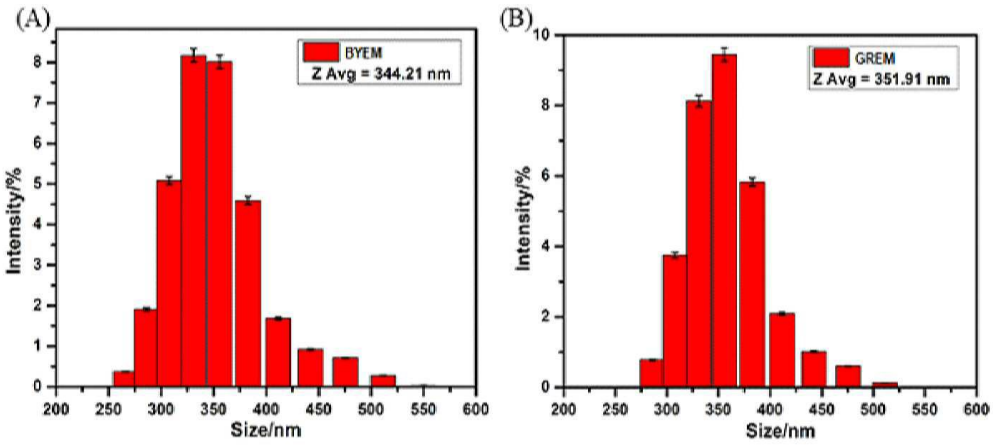
도면6


Energy / eV
LUMO
(-6.51 eV)
LUMO+1
(-5.84 eV)
(-8.21 eV)
HOMO
(-8.99 eV)
HOMO-1
BYEM
LUMO
(-5.84 eV)
LUMO+1
(-5.86 eV)
(-8.19 eV)
HOMO
(-8.45 eV)
HOMO-1
(-9.02 eV)
HOMO-2
GREM

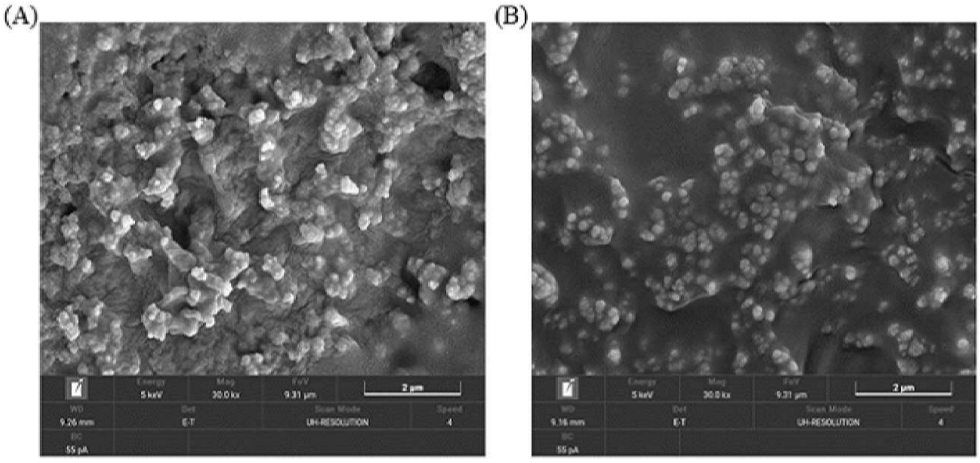
도면7


(A)
Intensity/a.u
Wavelength/nm
fwater
0%
10%
20%
30%
40%
50%
60%
70%
80%
90%
95%
(B)
Intensity/a.u
Wavelength/nm
fwater
(C)
0%
90%
(D)
0%
90%

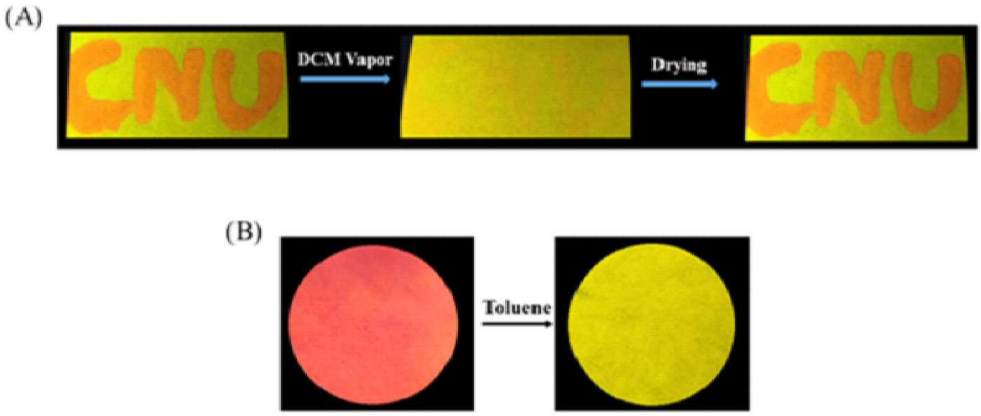
도면8


(A)
BYEM
Z Avg = 344.21 nm
Intensity/%
Size/nm
(B)
GREM
Z Avg = 351.91 nm
Intensity/%
Size/nm

도면9


(A)
(B)

도면10


(A)
DCM Vapor
Drying
CNU
(B)
Toluene