(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0093140
(43) 공개일자 2024년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 9/02 (2006.01) *C07D 209/48* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 9/02 (2013.01)
C07D 209/48 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0176114
(22) 출원일자 2022년12월15일
심사청구일자 2022년12월15일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
윤주영
서울특별시 용산구 이촌로 347, 2동 501호(서빙고동, 신동아아파트)
이유림
서울특별시 관악구 신림로28길 49-14, 201호(신림동)
첸 야후이
서울특별시 서대문구 봉원사2길 34, 106호(봉원동)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

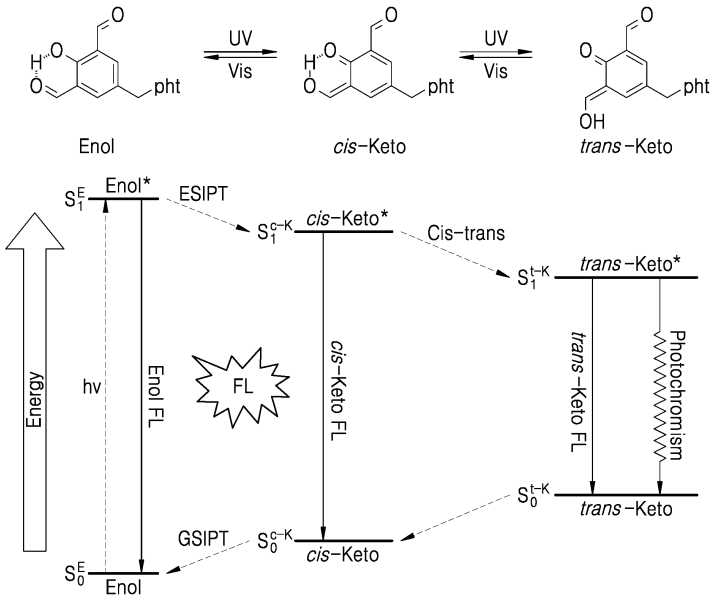
(54) 발명의 명칭 **화합물 및 이를 포함하는 광전환가능한 재료**

(57) 요 약

화합물 및 이를 포함하는 광전환가능한(photoswitchable) 재료을 개시한다. 상기 화합물은 하기 화학식 1로 표시

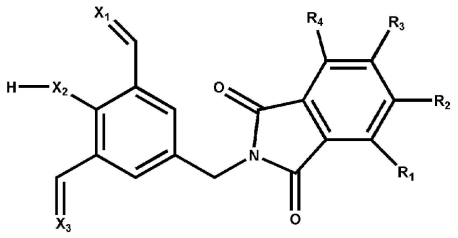
(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



된다.

<화학식 1>



식 중, R_1, R_2, R_3, R_4, X_1, X_2, X_3은 각각 명세서에 개시된 바와 같다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711155438
과제번호	2022R1A2C3005420
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	이미징 유도 치료를 위한 스마트 유기 감응제 연구
기 여 율	8/10
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345347440
과제번호	2021R1A6A1A10039823
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	기초과학연구소
기 여 율	2/10
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

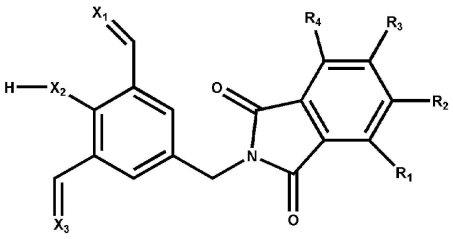
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되고, 여기상태 분자내 양성자 전이(excited state intramolecular proton transfer; ESIPT) 특성을 갖는 화합물:

<화학식 1>



식 중,

R_1, R_2, R_3, R_4는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬기, 또는 이들 조합이고,

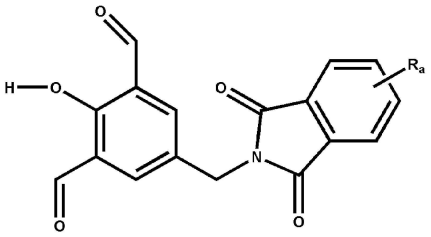
X_1, X_2, X_3는 서로 독립적으로 O 또는 S이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 화합물:

<화학식 2>



식 중,

R_a는 수소, 중수소, 할로겐 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬기이다.

청구항 3

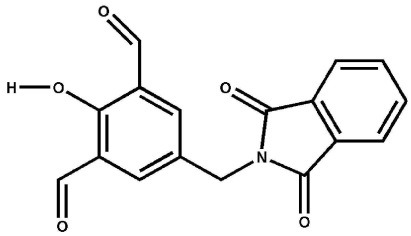
제2항에 있어서,

상기 R_a는 수소, 할로겐 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1-C5 알킬기인 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

하기 화합물 1을 포함하는 화합물:



1

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화합물은 나노응집체 형상을 갖는 화합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 광전환가능한(photoswitchable) 재료.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 화합물은 분말 또는 단결정 상태를 포함하는 고체인 재료.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 화합물은 삼사정계(triclinic) 결정 구조를 갖는 재료.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 화합물은 고체 상태에서 자외선 조사 하에 *cis*-케토 형태에서 *trans*-케토 형태로 광이성질체화가 가능한 재료.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 화합물은 고체 상태에서 자외선 또는 가시광 조사에 따라 *cis*-케토 형태와 *trans*-케토 형태 사이에 가역적인 광이성질체화가 가능한 재료.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 화합물은 고체 상태에서 자외선 또는 가시광 조사에 따라 컬러 및 형광 변화로 광이성질체화의 감지가 가능한 재료.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 화합물 및 이를 포함하는 광전환가능한 재료에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 광전환가능한 재료(Photoswitchable material)는 화학 센서, 조영제(imaging agents), 키랄 재료(chiral materials), 정보 전달, 및 다른 기능적인 재료에 적용할 수 있다. 광전환가능한 재료는 적절한 파장의 광 조사

하에 구조적 이성질체화 과정을 거쳐 컬러 또는/및 형광 변화를 나타낼 수 있다. 일반적으로, 구조적 이성질체화 과정은 광화학 반응(photochemical reaction)이 유도된 이성질체화 및 광유도된(photoinduced) E/Z 이성질체화 두 가지 타입이 있다.

[0003] 이 중, 스파이로파이란(spiropyran) 분자(SP), 아조벤젠 분자, 및 이의 유도체와 같은 대부분의 화합물은 희석된 용액 중에 단일 분자 수준에서 이중 모드, 즉 컬러 및 형광 변화가 가능하다. 그러나 고체 상태에서 타이트한 분자 패킹은 분자 이성질체화에 요구되는 분자 내 공간을 짜내어 컬러 또는/및 형광 반응을 방해함으로써 광전환가능한 재료의 다양한 분야의 적용에 한계가 있다.

[0004] 따라서 고체 상태에서 광이성질체화 과정의 활성이 용이하게 됨으로써 뚜렷한 컬러 및 형광 변화가 일어나 다양한 분야에 적용할 수 있는 화합물 및 이를 포함하는 광전환가능한 재료에 대한 요구가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 측면은 고체 상태에서 여기상태 분자내 양성자 전이(excited state intramolecular proton transfer; ESIPT) 과정이 증진되어 *cis*-keto 형태와 *trans*-keto 형태 사이에 광이성질체화 과정의 활성이 용이하게 됨으로써 컬러 및 형광 변화가 동시에 일어나고, 빠른 광이성질체화 및 회복 과정이 가능한 화합물을 제공하는 것이다.

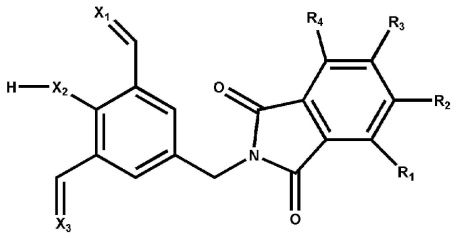
[0006] 다른 일 측면은 상기 화합물을 포함하는 광전환가능한(photoswitchable) 재료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에 따라,

[0008] 하기 화학식 1로 표시되고, 여기상태 분자내 양성자 전이(excited state intramolecular proton transfer; ESIPT) 특성을 갖는 화합물이 제공된다:

[0009] <화학식 1>

[0010] 

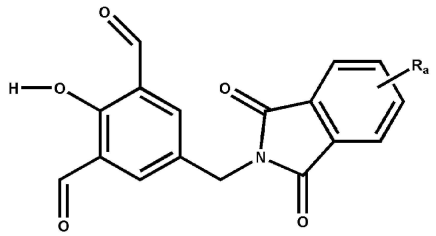
[0011] 식 중,

[0012] R_1, R_2, R_3, R_4는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬기, 또는 이들 조합일 수 있고,

[0013] X_1, X_2, X_3는 서로 독립적으로 O 또는 S일 수 있다.

[0014] 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0015] <화학식 2>

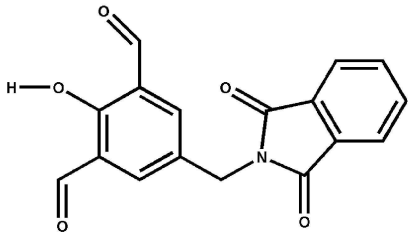
[0016] 

[0017] 식 중,

[0018] R_a는 수소, 중수소, 할로겐 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬기일 수 있다.

[0019] 상기 R_a는 수소, 할로겐 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1-C5 알킬기일 수 있다.

[0020] 하기 화합물 1을 포함할 수 있다:



[0021] 1

[0022] 상기 화합물은 나노응집체 형상을 가질 수 있다.

[0023] 다른 일 측면에 따라,

[0024] 상술한 화합물을 포함하는 광전환가능한(photoswitchable) 재료가 제공된다.

[0025] 상기 화합물은 분말 또는 단결정 상태를 포함하는 고체일 수 있다.

[0026] 상기 화합물은 삼사정계 결정 구조를 가질 수 있다.

[0027] 상기 화합물은 고체 상태에서 자외선 조사 하에 *cis*-케토 형태에서 *trans*-케토 형태로 광이성질체화가 가능할 수 있다.

[0028] 상기 화합물은 고체 상태에서 자외선 또는 가시광 조사에 따라 *cis*-케토 형태와 *trans*-케토 형태 사이에 가역적인 광이성질체화가 가능할 수 있다.

[0029] 상기 화합물은 고체 상태에서 자외선 또는 가시광 조사에 따라 컬러 및 형광 변화로 광이성질체화의 감지가 가능할 수 있다.

발명의 효과

[0030] 일 측면에 따른 화합물은 상기 화학식 1로 표시되고, 여기상태 분자내 양성자 전이(excited state intramolecular proton transfer; ESIPT) 특성을 갖는 화합물이다. 상기 화합물은 고체 상태에서 여기상태 분자내 양성자 전이(ESIPT) 과정이 증진되어 *cis*-keto 형태와 *trans*-keto 형태 사이에 광이성질체화 과정의 활성이 용이하게 됨으로써 컬러 및 형광 변화가 동시에 일어나고, 빠른 광이성질체화 및 회복 과정이 가능하다. 상기 화합물은 분말 또는 단결정 상태로 암호화 되어 있거나 또는 암호화 되지 않은 QR 코드, 바 코드 등과 같은 정보 형성에 사용되어 디스플레이, 디바이스 등을 포함하는 물품의 정보 전달에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 합성예 1의 DiAH-pht 화합물의 가역적인 광변색성 메커니즘을 나타낸 개략도이다.

도 2의 a, b는 각각 합성예 1 및 비교 합성예 2의 DiAH-pht 화합물 및 AH-pht 화합물의 입경을 물분율(water fraction, f_w) 90%를 갖는 테트라히드로푸란과 물의 혼합액에서 동적 광산란 장치(Nano-ZS, Malvern)를 이용하여 측정한 결과이다.

도 3의 a, b, c, d는 합성예 1의 DiAH-pht 화합물을 0, 10, 30, 50, 70, 90, 100 부피%의 물분율(f_w)에서 THF/물 혼합액으로 희석한 샘플액에 대한 형광 스펙트럼 분석 결과이고; 도 3의 e는 합성예 1의 DiAH-pht 화합물의 CIE 1931 색도 다이아그램(chromaticity diagram)이다.

도 4의 a, b, c, d는 비교 합성예 2의 AH-pht 화합물을 0, 10, 30, 50, 70, 90, 95, 100 부피%의 물분율(f_w)에서 THF/물 혼합액으로 희석한 샘플액에 대한 형광 스펙트럼 분석 결과이고; 도 4의 e는 비교 합성예 2의 AH-pht 화합물의 CIE 1931 색도 다이아그램(chromaticity diagram)이다.

도 5의 a, b는 각각 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 분말에 대하여 자외선 또는 백색광 조사 전후의 자외선-가시광

선 흡수(UV-vis absorption) 스펙트럼 분석 결과이고; 도 5의 c는 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 분말에 대하여 10 사이클까지 자외선과 백색광 (60 mW/cm^2)의 반복적인 조사 과정에서 자외선-가시광선 흡수(UV-vis absorption) 스펙트럼 분석 결과이고; 도 5의 d, e는 각각 자외선 조사 시간에 따른 형광 스펙트럼 분석 결과이다.

도 6 및 도 7은 각각 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 분말에 대하여 자외선과 백색광 (60 mW/cm^2)을 각각 5분간 조사하여 컬러 또는 형광 변화를 관찰한 결과이다.

도 8의 a, b는 각각 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 단결정에 대하여 자외선을 2분간 조사하여 컬러 또는 형광 변화를 관찰한 결과이다.

도 9의 a는 비교 합성예 1의 OH-pht 화합물 분말에 대하여 자외선 조사 후 컬러 및 형광 변화를 관찰한 결과이고; 도 9의 b, c는 비교 합성예 1의 OH-pht 화합물 분말에 대하여 각각 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼 또는 형광 스펙트럼 분석 결과이다.

도 10의 a는 비교 합성예 2의 AH-pht 화합물 분말에 대하여 자외선 조사 후 컬러 및 형광 변화를 관찰한 결과이고; 도 10의 b, c는 비교 합성예 2의 AH-pht 화합물 분말에 대하여 각각 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼 또는 형광 스펙트럼 분석 결과이다.

도 11의 a는 비교 합성예 3의 C1 화합물 분말에 대하여 자외선 조사 후 컬러 및 형광 변화를 관찰한 결과이고; 도 11의 b, c는 각각 비교 합성예 3의 C1 화합물 분말에 대하여 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼 또는 형광 스펙트럼 분석 결과이다.

도 12의 a는 비교 합성예 4의 C2 화합물 분말에 대하여 자외선 조사 후 컬러 및 형광 변화를 관찰한 결과이고; 도 12의 b, c는 각각 비교 합성예 4의 C2 화합물 분말에 대하여 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼 또는 형광 스펙트럼 분석 결과이다.

도 13의 a는 비교 합성예 5의 C3 화합물 분말에 대하여 자외선 조사 후 컬러 및 형광 변화를 관찰한 결과이고; 도 13의 b, c는 각각 비교 합성예 5의 C3 화합물 분말에 대하여 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼 또는 형광 스펙트럼 분석 결과이다.

도 14는 비교 합성예 6의 BA-pht 화합물 분말에 대하여 자외선과 백색광을 각각 조사하여 컬러 및 형광 변화를 관찰한 결과이다.

도 15는 비교 합성예 7의 AN-pht 화합물 분말에 대하여 자외선과 백색광을 각각 조사하여 컬러 및 형광 변화를 관찰한 결과이다.

도 16의 a는 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 분말 및 비교 합성예 7의 AN-pht 화합물 분말이 사용된 QR 코드 형성이 포함된 정보 전달 실험 과정을 나타낸 순서도이고; 도 16의 b, c는 각각 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 분말을 이용하여 그룹 웹사이트 정보 A 및 분자구조 정보 B가 포함된 QR 코드를 읽어내고 디스플레이 디바이스에 그 정보를 표시하는 실험결과를 나타낸 것이다.

도 17의 a, b는 각각 비교 합성예 7의 AN-pht 화합물 분말을 이용하여 그룹 웹사이트 정보 A 및 분자구조 정보 B가 포함된 QR 코드를 읽어내지 못하여 디스플레이 디바이스에 그 정보를 표시하지 못하는 실험결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물 및 이를 포함하는 광전환가능한 재료에 관하여 상세히 설명하기로 한다. 이하는, 예시로서 제시되는 것으로서 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 특허청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0033] 본 명세서에서 "포함"이라는 용어는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 추가 및/또는 개재할 수 있음을 나타내도록 사용된다.

[0034] 본 명세서에서 "이들의 조합"이라는 용어는 기재된 구성요소들 하나 이상과의 혼합 또는 조합되는 것을 의미한다.

[0035] 본 명세서에서 "및/또는"이라는 용어는 관련 기재된 하나 이상의 항목들의 임의의 조합 및 모든 조합을 포함하

는 것을 의미한다. 본 명세서에서 "또는"이라는 용어는 "및/또는"을 의미한다. 본 명세서에서 구성요소들의 앞에 "적어도 1종", 또는 "하나 이상"이라는 표현은 전체 구성요소들의 목록을 수식할 수 있고 상기 기재의 개별 구성요소들을 수식할 수 있는 것을 의미하지 않는다.

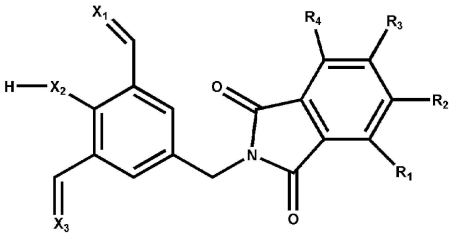
[0036] 고체 상태에서 분자 이성질체화를 용이하게 하기 위하여 분자 패킹을 느슨하게 하기 위하여 "희석 효과(dilution effect)" 모이어티를 도입하는 시도가 있었다. 예를 들어, 고체 상태에서 피리도-스파이로파이란(pyrido-spiropyrans)을 분리하기 위하여"희석 효과" 모이어티로서 요오드 음이온을 도입하여 광변색성 결정을 얻거나 또는 고체 상태에서 분자 내 공간을 만들기 위하여 알킬 측쇄를 도입하여 분말 상태 또는 결정 상태에서 광변색 효과를 일으키는 시도가 있었다. 그러나 상기 예들은 고체 상태에서 단일 모드로 컬러 변화만 일어날 뿐 응집으로 인한 퀜칭(aggregation-caused quenching; ACQ)에 의해 형광 변화가 일어나지 않는다. 이를 보완하기 위하여, 두 개의 스파이로파이란 분자를 벌키한 디스티릴안트라센(distyrykanthracene) 백본에 결합하는 시도가 있었다. 그러나 이러한 분자는 개발이 어려우며, 나아가 고순도 구조를 갖도록 합성이 어려워 가짜 신호의 간섭을 초래할 수 있다.

[0037] 이러한 문제를 해결하기 위해, 최근 효율적인 여기상태 분자내 양성자 전이(ESIPT) 과정에 기인하여 고체 상태에서 광변색성 과정을 나타내는 시프 염기(Schiff base) 유도체에 대한 연구가 진행되고 있다. 시프 염기 유도체는 용이하게 합성되고 결정 과정을 통해 정제될 수 있어 고체 상태에서 광전환변환 가능한 재료로 유망하지만, 가역성이 떨어지기에 피로 저항(fatigue resistance)이 낮아 불법 복제 방지 및 정보 전달과 같은 다양한 분야에 적용이 어렵다.

[0038] 이러한 점에 착안하여, 본 발명의 발명자들은 하기와 같은 화합물, 이를 포함하는 광전환가능한 재료, 및 조성물을 제안하고자 한다.

[0039] 일 구현예에 따른 화합물은 하기 화학식 1로 표시되고, 여기상태 분자내 양성자 전이(excited state intramolecular proton transfer; ESIPT) 특성을 갖는다:

[0040] <화학식 1>

[0041] 

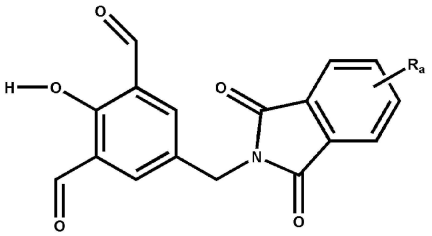
[0042] 식 중,

[0043] R_1, R_2, R_3, R_4는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬기, 또는 이들 조합일 수 있고,

[0044] X_1, X_2, X_3는 서로 독립적으로 O 또는 S일 수 있다.

[0045] 예를 들어, 상기 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0046] <화학식 2>

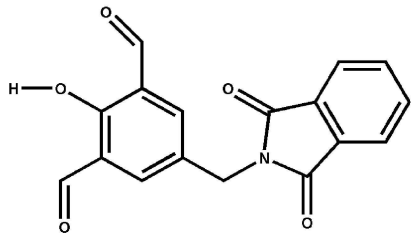
[0047] 

[0048] 식 중,

[0049] R_a는 수소, 중수소, 할로겐 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬기일 수 있다. 예를 들어, 상기 R_a는

수소, 할로겐 원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1-C5 알킬기일 수 있다.

[0050] 예를 들어, 상기 화합물은 하기 화합물 1을 포함할 수 있다:



[0051] 1

[0052] 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물, 및 화합물 1은 벌키한 프탈이미드 그룹(pht)의 도입에 의해 적절한 부피를 갖는 접힌 분자 구조를 만들어 고체 상태에서 광이성질체화를 용이하게 할 수 있다. 상기 화학식 1 또는 화학식 2 로 표시되는 화합물, 및 화합물 1은 양성자 어셉터(proton acceptor) 및 전자 끄는 기로서 시프 염기 대신 알데히드 모이어티(-CHO)를 채택하여 고체 상태에서 여기상태 분자내 양성자 전이(excited state intramolecular proton transfer; ESIPT) 과정을 활성화 및 증진시킬 수 있다. 이로 인해, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물, 및 화합물 1은 고체 상태에서 *cis*-keto 형태와 *trans*-keto 형태 사이에 빠른 속도로 가역적인 광이성질체 과정을 나타낼 수 있다. 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물, 및 화합물 1은 광이성질체 과정에서 이중 모드, 즉 컬러 및 형광 변화가 보여질 수 있다.

[0053] 상기 화합물은 나노응집체 형상을 가질 수 있다.

[0054] 상기 나노응집체의 평균입경은 90 nm 내지 200 nm일 수 있다. 상기 평균직경은 D50을 의미하며, 입자크기가 가장 작은 입자부터 가장 큰 입자순서로 누적시킨 분포 곡선에서, 전체 입자개수를 100%로 했을 때 가장 작은입자로부터 50%에 해당되는 입경의 값을 의미한다. 평균직경(D50)은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기(Particle size analyzer)로 측정하거나, 또는 TEM 사진 또는 SEM 사진으로부터 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법(dynamic Light-scattering)을 이용한 측정장치를 이용하여 측정하고, 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 사이즈 범위에 대하여 입자수를 카운팅한 후, 이로부터 계산을 통하여 평균직경(D50)값을 쉽게 얻을 수 있다.

[0055] 도 1은 합성예 1의 DiAH-pht 화합물의 가역적인 광변색성 메커니즘을 나타낸 개략도이다.

[0056] 도 1을 참조하면, 합성예 1의 DiAH-pht 화합물은 고체 상태에서 ESIPT 과정에 의해 *cis-keto* 형태로 변하고, 여기 상태 분자 광이성질체화가 *cis-keto* 형태와 *trans-keto* 형태 사이에서 일어나고, 고체 상태에서 광이성질체화 과정이 이중 모드(컬러 및 형광 변화)로 일어남을 나타내고 있다.

[0057] 다른 일 구현예에 따른 광전환가능한(photoswitchable) 재료는 상술한 화합물을 포함할 수 있다.

[0058] 상기 화합물은 분말 또는 단결정 상태를 포함할 수 있다.

[0059] 상기 화합물은 삼사정계(triclinic-based) 결정 구조를 가질 수 있다.

[0060] 상기 화합물은 -OH기와 -CHO기 사이에 강한 분자 내 수소결합이 구축되어 분자면의 강성(rigidity)을 강화하고 고체 상태에서 ESIPT 과정을 활성화할 수 있다. 상기 화합물은 메틸렌 브릿지(bridge)를 통해 페놀 유도체와 프탈이미드가 결합하고 이들 간에 큰 이면각(dihedral)을 형성하여 분자 간에 π-π 스태킹을 피할 수 있다. 또한 상기 화합물은 풍부한 분자간 수소결합은 분자 내 진동 및 분자간 충돌을 억제하여 여기 상태의 에너지 소모를 최소화할 수 있다. 그 결과, 상기 화합물은 비방사성 붕괴 경로(non-radiative decay path)에 의해 소비되는 여기 상태 에너지 희생을 현저하게 감소시켜 ESIPT 과정 후 광이성질체화 과정의 기회를 높일 수 있다. 따라서 상기 화합물은 분말 상태뿐만 아니라 단결정 상태에서도 뚜렷한 컬러 및 형광 변화가 관찰될 수 있다.

[0061] 상기 화합물은 고체 상태에서 자외선 조사 하에 *cis*-케토 형태에서 *trans*-케토 형태로 광이성질체화가 가능하다.

[0062] 상기 화합물은 고체 상태에서 자외선 또는 가시광 조사에 따라 *cis*-케토 형태와 *trans*-케토 형태 사이에 가역적인 광이성질체화가 가능하다.

[0063] 상기 화합물은 고체 상태에서 자외선 또는 가시광 조사에 따라 컬러 및 형광 변화로 광이성질체화의 감지가 가

능하다.

[0064] 상기 화합물은 분말 또는 단결정 상태로 암호화 되어 있거나 또는 암호화 되지 않은 QR 코드 또는 바 코드와 같은 정보 형성에 사용되어 물품의 정보 전달에 적용할 수 있다.

[0065] 예를 들어, 정보 전달은 다음과 같은 과정을 거쳐 진행될 수 있다.

[0066] 먼저, 기판 위에 분말 또는 단결정 상태의 화합물을 로딩한다. 상기 로딩된 화합물 위에 QR 코드 마스크를 배치한다. QR 코드 마스크가 배치된 기판 위에 자외선을 약 1분 내지 10분 또는 예를 들어, 약 1분 내지 5분간 조사하여 QR 코드 패턴을 형성한다. QR 코드 형성된 패턴을 스캐닝하여 QR 코드에 포함된 정보를 읽어낸다. 읽어낸 정보를 디스플레이 디바이스에 정보를 표시하여 정보 전달을 수행할 수 있다. QR 코드는 암호화되어 있거나 또는 암호화 되지 않을 수 있다. 암호화 되지 않은 QR 코드는 QR 코드에 포함된 정보가 그대로 읽혀져 정보 전달이 수행될 수 있다. 암호화된 QR 코드는 적절한 암호 해독 과정을 거쳐 정보 전달이 수행될 수 있다.

[0067] 물품의 예로는 디스플레이, 디바이스, 상품 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 정보 전달 수단에 사용되는 물품은 모두 가능하다.

[0069] 본 명세서에서, 치환기는 치환되지 않는 모그룹(mother group)에서 하나 이상의 수소가 다른 원자나 작용기를 교환됨에 의하여 유도된다. 다르게 기재하지 않으면, 어떠한 작용기가 "치환된"것으로 여겨질 때, 그것은 상기 작용기가 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 2 내지 40의 알키닐기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알케닐기, 탄소수 7 내지 40의 아릴기에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환됨을 의미한다. 작용기가 "선택적으로 치환된다"고 기재되는 경우에, 상기 작용기가 상술한 치환기로 치환될 수 있다는 것을 의미한다.

[0070] 본 명세서에서, "탄소수 a 내지 b"의 a 및 b는 특정 작용기(group)의 탄소수를 의미한다. 즉, 상기 작용기는 a부터 b까지의 탄소원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, "탄소수 1 내지 4의 알킬렌기"는 1 내지 4의 탄소를 가지는 알킬렌기, 즉, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-(CH_3)_2C-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ and $-(CH_3)_2C-$를 의미한다.

[0071] 본 명세서에서, 본 명세서에서, "알킬"이라는 용어는 분지된 또는 분지되지 않은 지방족 탄화수소를 의미한다. 일 구현예에서 알킬기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등을 포함하나 반드시 이들로 한정되지 않으며, 이들 각각은 선택적으로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 일 구현예에서 알킬기는 1 내지 6의 탄소원자를 가질 수 있다. 예를 들어, 탄소수 1 내지 6의 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소-부틸, sec-부틸, 펜틸, 3-펜틸, 헥실 등일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않는다.

[0072] 본 명세서에서, "시클로알킬"이라는 용어는 1가 포화 탄화수소 모노시클릭을 의미한다. 시클로알킬기의 비제한적인 예로는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등을 들 수 있다.

[0073] 본 명세서에서, "시클로알케닐"이라는 용어는 1가 모노시클릭으로서, 고리 내에 적어도 하나의 이중 결합을 가지거나, 방향족성(aromaticity)을 갖지 않는 것을 의미한다. 시클로알케닐기의 비제한적인 예로는 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기 등을 들 수 있다.

[0074] 본 명세서에서, "아릴"라는 용어는 고리 골격이 오직 탄소만을 포함하는 방향족 고리, 고리 시스템(즉, 2개의 인접하는 탄소 원자들을 공유하는 2 이상의 융합된(fused) 고리), 또는 복수의 방향족 고리가 단일결합, -O-, -S-, -C(=O)-, $-S(=O)_2-$, $-Si(R_a)(R_b)-$(R_a 및 R_b는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기), 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 또는 -C(=O)-NH-에 의하여 서로 연결된 고리를 의미한다. 아릴기가 고리 시스템이면, 상기 시스템에서 각각의 고리는 방향족이다. 예를 들어, 아릴기는 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 페날트레닐기(phenanthrenyl), 나프타세닐기(naphthacenyl) 등을 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 상기 아릴기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.

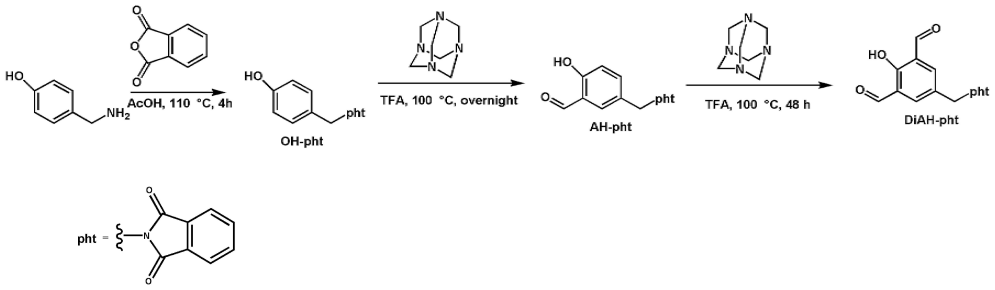
[0076] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0078] [실시예]

[0080] 달리 명시되지 않은 한, 모든 시약 및 용매는 상용 공급업체에서 구입하여 추가 정제 없이 사용하였다. 탈이온수는 모든 실험에서 사용하였다. 칼럼 크로마토그래피는 실리카겔 60(200-300 mesh ASTM)으로 수행하였다. 1H NMR 및 13C NMR 스펙트럼은 Bruker AM 300(300 MHz)을 이용하여 수집하였다. 질량 스펙트럼은 SYNAPT G2(영국 워터스)에서 얻었다. 고체 및 액체 형광 스펙트럼은 JASCO 분광형 형광계 FP-8500로 수행하였다. 고체 UV-vis 스펙트럼은 JASCO 형광분광광도계(spectrofluorometer) V-770으로 측정하였다. 단결정 데이터는 단결정 X선 회절계(Bruker Smart Apex II)를 이용하여 수집하였다. 결정 이미지는 형광 현미경에 기록하였다(Olympus, IX73)

[0082] 하기 비교 합성예 1 (OH-pht), 비교 합성예 2 (AH-pht), 및 합성예 1 (DiAH-pht)에 대한 반응스킴 1은 다음과 같다.

[0083] <반응스킴 1>

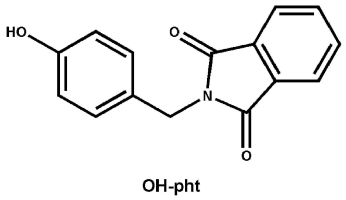
[0084] 

[0085]

[0086] **비교 합성예 1: OH-pht 화합물**

[0087] 4-히드록시벤질아민 (5.00 g, 40.60 mmol), 프탈산 무수물 (6.32 g, 42.62 mmol, 1.05 eq) 및 초산 (40 mL)을 원형-바닥 플라스크(250 mL)에 넣고 혼합하여 혼합물을 수득하였다. 그리고나서, 상기 혼합물을 질소 하에서 120 ℃에서 4시간 동안 강하게 교반하고 환류하였다. 생성된 혼합물을 상온으로 냉각시키고 200 mL H_2O를 첨가하였다. 생성된 침전물을 여과하여 수집하였고 증류수로 세척하여 OH-pht 백색 결정 고체 (3.62 g, 82%)를 얻었다.

[0088] ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 9.40 (s, 1H), 7.91-7.78 (m, 4H), 7.13 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.70 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 4.64 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 167.70, 156.79, 134.52, 131.55, 129.07, 126.99, 123.16, 115.28. ESI-MS: *m/z* $[M + H]^+$ calcd. for $C_{15}H_{11}NO_3^+$: 254.0812; found: 254.0816; $[M + Na]^+$ calcd. for $C_{15}H_{11}NO_3Na^+$: 276.0632; found: 276.0636.

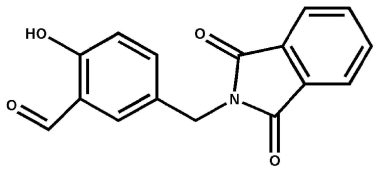
[0089] 

[0091] **비교 합성예 2: AH-pht 화합물**

[0092] 비교 합성예 1의 OH-pht (2.00 g, 15.80 mmol) 화합물과 헥사메틸렌테트라민(6.64 g, 47.40 mmol, 3.00 eq)을 원형-바닥 플라스크 (250 mL)에서 TFA (50 mL) 중에 혼합하여 혼합물을 수득하였다. 그리고나서, 상기 혼합물을

교반하고 90 ° C에서 하룻밤 환류하였다. 반응 후, 4 M HCl 용액 (200 mL)을 첨가하고 90 ° C에서 2시간 동안 추가로 교반하였다. 생성된 침전물을 여과하여 수집하였고 증류수로 세척하였다. 건조한 고형물을 디클로로메탄(dichloromethane)을 용리제로 이용하여 실리카겔 컬럼으로 추가 정제하여 AH-pht 백색 고체 (3.62 g, 82%)를 얻었다.

[0093] ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 10.76 (s, 1H), 10.22 (s, 1H), 7.96-7.77 (m, 4H), 7.59 (s, 1H), 7.49 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.96 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.70 (s, 2H). ESI-MS: m/z [M - H] $^{-}$ calcd. for $C_{16}H_{10}NO_4^{-}$: 280.0615; found: 280.0610.

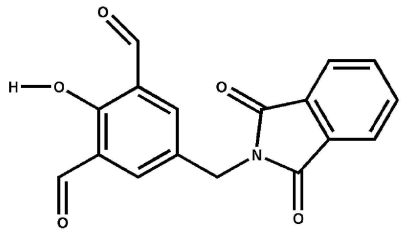
[0094] 

AH-pht

[0096] **합성예 1: DiAH-pht 화합물**

[0097] 비교 합성예 2의 AH-pht (2.00 g, 7.11 mmol) 화합물과 헥사메틸렌테트라민 (6.00 g, 42.66 mmol, 6.0 eq)을 원형-바닥 플라스크 (250 mL)에서 TFA (30 mL) 중에 혼합하여 혼합물을 수득하였다. 그리고나서, 상기 혼합물을 교반하고 100 ° C에서 48시간 동안 환류하였다. 반응 후, 4 M HCl 용액 (200 mL)을 첨가하고 90 ° C에서 2시간 동안 추가로 교반하였다. 생성된 침전물을 여과하여 수집하였고 증류수로 세척하였다. 건조한 고형물을 디클로로메탄/메탄올 (dichloromethane/methanol)을 용리제로 이용하여 실리카겔 컬럼으로 추가 정제하여 DiAH-pht 백색 분말 (1.87 g, 85%)을 얻었다.

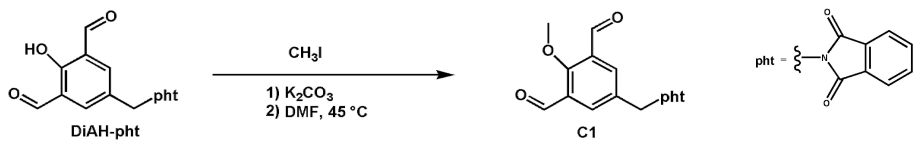
[0098] ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ 11.59 (s, 1H), 10.22 (s, 2H), 8.01 (s, 2H), 7.93-7.90 (m, 1H), 7.90-7.86 (m, 2H), 7.86-7.83 (m, 1H), 4.81 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ 192.13, 167.75, 161.59, 136.18, 134.66, 131.66, 128.67, 123.63, 123.36. ESI-MS: m/z [M - H] $^{-}$ calcd. for $C_{17}H_{10}NO_5^{-}$: 308.0564; found: 308.0555.

[0099] 

DiAH-pht

[0101] 하기 비교 합성예 3 (C1)에 대한 반응스킴 2는 다음과 같다.

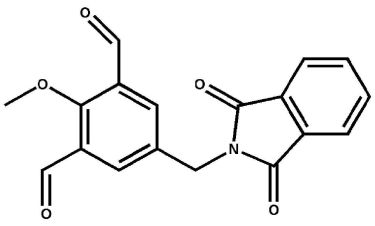
[0102] <반응스킴 2>

[0103] 

[0105] **비교 합성예 3: C1 화합물**

[0106] 합성예 1의 DiAH-Pht (0.20 g, 0.65 mmol) 화합물과 K_2CO_3 (0.45 g, 3.23 mmol)를 상온에서 N, N-디메틸포름아미드 (DMF, 10 mL) 중에 혼합하여 혼합물을 수득하였다. 그리고나서, 상기 혼합물에 요오드메탄 (0.46 g, 3.23 mmol)을 첨가하였다. 상기 혼합물을 40° C에서 1시간 동안 가열하여 반응시킨 다음, H_2O (100 mL)에 부었다. 이후, 백색 침전물을 여과하고 3회 (30 mL × 3) 세척하였다. 건조된 고형물을 정제하고 수집하여 C1 백색 분말 (0.19 g, 90%)을 얻었다.

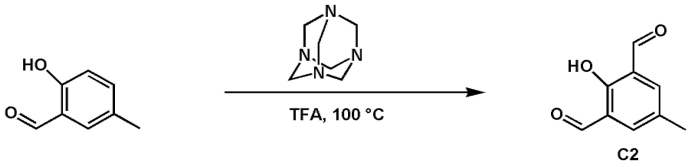
[0107] ^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 10.36 (s, 2H), 8.11 (s, 2H), 7.87 (dd, *J* = 5.6, 3.0 Hz, 2H), 7.74 (dd, *J* = 5.6, 3.0 Hz, 2H), 4.90 (s, 2H), 4.04 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*) δ 188.23, 167.90, 164.84, 134.93, 134.42, 133.64, 131.96, 130.33, 123.74, 66.79, 66.78, 40.50. ESI-MS: *m/z* [M + H]$^+$ calc. for $C_{18}H_{14}NO_5^+$: 324.0866; found: 324.0873.

[0108] 

C1

[0110] 하기 비교 합성예 4(C2)에 대한 반응스킴 3은 다음과 같다.

[0111] <반응스킴 3>

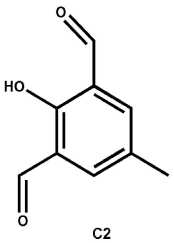
[0112] 

C2

[0114] **비교 합성예 4: C2 화합물**

[0115] 2-히드록시-5-메틸벤즈알데히드 (4.00g, 29.38 mmol)와 헥사메틸렌테트라민 (24.71 g, 176.3 mmol, 6.00 eq)을 250 ml 원형-바닥 플라스크에서 TFA (50 mL) 중에 혼합하여 혼합물을 수득하였다. 이후, 생성물을 정제하고 수집하여 C2 옅은 황색 분말 (2.053 g, 42.6%)을 얻었다.

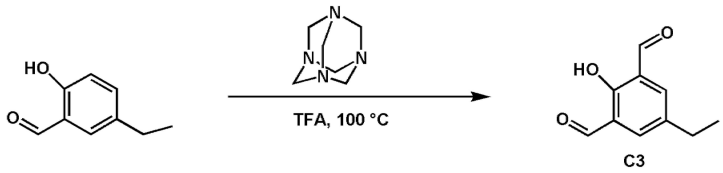
[0116] ^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 11.45 (s, 1H), 10.21 (s, 2H), 7.76 (s, 2H), 2.38 (t, J = 0.7 Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, Chloroform-d) δ 161.80, 138.07, 129.60, 122.93, 20.15. ESI-MS: *m/z* [M - H]$^-$ calcd. for $C_9H_7O_3^-$: 163.0400; found: 163.0394.

[0117] 

C2

[0119] 하기 비교 합성예 5(C3)에 대한 반응스킴 4는 다음과 같다.

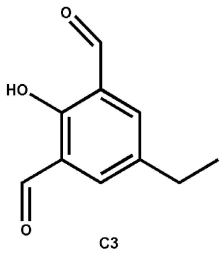
[0120] <반응스킴 4>

[0121] 

[0123] **비교 합성예 5: C3 화합물**

[0124] 4-에틸페놀 (5.00 g, 40.90 mmol)과 헥사메틸렌테트라민 (34.40 g, 245.6 mmol, 6.0 eq)을 250 ml 원형-바닥 플라스크에서 TFA (100 mL) 중에 혼합하여 혼합물을 수득하였다. 이후, 생성물을 정제하고 수집하여 C3 백색 결정 고체 (5.0 g, 70%)을 얻었다.

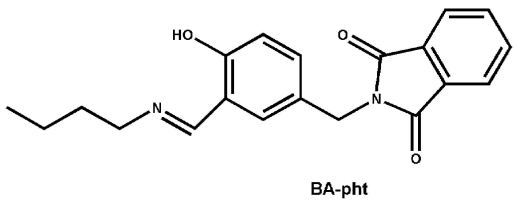
[0125] ^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 11.46 (s, 1H), 10.21 (s, 2H), 7.78 (s, 2H), 2.67 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.25 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*) δ 192.32, 162.04, 137.03, 136.00, 123.05, 27.65, 15.42. ESI-MS: *m/z* $[M - H]^-$ calcd. for $C_{10}H_9O_3^-$: 177.0557; found: 177.0551.

[0126] 

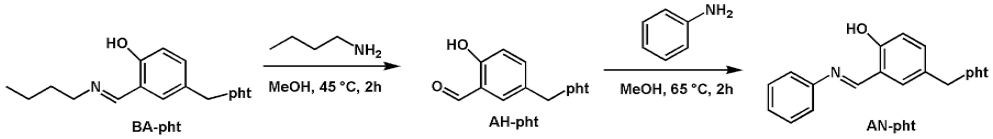
[0128] **비교 합성예 6: BA-pht 화합물**

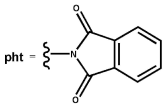
[0129] 시프 염기 반응 (Schiff base reaction)을 이용하여 다음과 같이 합성을 하였다. 비교 합성예 2의 AH-pht (0.60 g, 2.13 mmol) 화합물을 100 ml 원형-바닥 플라스크에서 무수 메탄올 (20 ml) 중에 현탁시켰다. 그리고나서, *n*-부틸아민 (0.16 g, 2.13 mmol)의 무수 메탄올 용액 (5 ml)을 5분 이내에 적하하여 혼합물을 수득하였다. 상기 혼합물을 45 ° C에서 2시간 동안 가열하고 환류시켰다. 반응 후, 생성 혼합물을 상온까지 냉각시키고 여과하여 BA-pht 황색 분말 (0.25 g, 35%)을 얻었다.

[0130] ^{1}H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 13.71 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.82 (dd, *J* = 5.5, 3.0 Hz, 2H), 7.69 (dd, *J* = 5.5, 3.0 Hz, 2H), 7.47-7.30 (m, 2H), 6.89 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 4.77 (s, 2H), 3.56 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.65 (p, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.38 (dq, *J* = 14.5, 7.3 Hz, 2H), 0.93 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H). 13C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*) δ 168.19, 164.37, 161.35, 134.10, 132.97, 132.23, 131.80, 126.50, 123.43, 118.64, 117.51, 59.20, 41.09, 32.95, 20.37, 13.89. ESI-MS: *m/z* $[M + H]^+$ calcd. for $C_{20}H_{21}N_2O_3^+$: 337.1547; found: 337.1552.

[0131] 

[0133] 하기 비교 합성예 6 (AN-pht)에 대한 반응스킴 5는 다음과 같다.

[0134] 

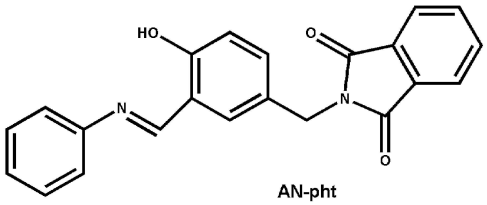


[0135]

[0137] **비교 합성예 7: AN-pht 화합물**

[0138] 비교 합성예 2의 AH-pht (0.20 g, 0.71 mmol) 화합물을 100 ml 원형-바닥 플라스크에서 무수 메탄올 (15 ml) 중에 현탁시켰다. 그리고나서, 아닐린 용액 (0.15 g, 1.42 mmol)을 첨가하여 혼합물을 수득하였다. 상기 혼합물을 65 ° C에서 2시간 동안 가열하고 환류시켰다. 반응 후, 생성물을 정제하고 수집하여 AN-pht 황색 분말 (0.24 g, 96%)을 얻었다.

[0139] ^{1}H NMR (300 MHz, Methylene Chloride-d_2) δ 8.65 (s, 1H), 7.92-7.77 (m, 2H), 7.77-7.67 (m, 2H), 7.51 (s, 1H), 7.44 (dd, J = 14.1, 8.0 Hz, 3H), 7.29 (dd, J = 7.6, 4.4 Hz, 3H), 6.95 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.80 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, Methylene Chloride-d_2) δ 168.35, 162.92, 161.08, 148.62, 134.41, 134.02, 132.99, 132.52, 129.77, 127.82, 127.38, 123.52, 121.53, 119.34, 117.64, 41.12. ESI-MS: m/z [M + H] $^{+}$ calcd. for $C_{22}H_{17}N_2O_3^{+}$: 357.1234; found: 357.1239.

[0140] 

[0142] **분석예 1: 동적 광산란 (DLS) 실험**

[0143] 합성예 1 및 비교 합성예 2의 DiAH-pht 화합물 및 AH-pht 화합물의 입경을 물분율(water fraction, f_w) 90%를 갖는 테트라히드로푸란과 물의 혼합액에서 동적 광산란 장치(Nano-ZS, Malvern)를 이용하여 각각 측정하였다. 그 결과를 도 2의 a, b에 각각 나타내었다.

[0144] 도 2의 a, b를 참조하면, 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 및 비교 합성예 2의 AH-pht 화합물의 평균입경은 각각 약 151 nm 및 약 342 nm이고, 나노응집체(nanoaggregates) 형상임을 알 수 있다.

[0146] **분석예 2: 물분율(f_w)에 따른 형광 스펙트럼**

[0147] 합성예 1 및 비교 합성예 2의 DiAH-pht 화합물 및 AH-pht 화합물에 대하여 형광 스펙트럼 분석을 수행하였다. 그 결과를 도 3 및 도 4에 각각 나타내었다. 형광 스펙트럼 분석을 위해, 실온에서 저장액(1.0 mM)으로부터 0, 10, 30, 50, 70, 90, (95), 100 부피%의 물분율(f_w)에서 THF/물 혼합액(도 3, 도 4)으로 희석한 DiAH-pht 화합물 나노응집체 함유 샘플액 10 μM 및 AH-pht 화합물 나노응집체 함유 샘플액 100 μM을 준비하고 1 cm 석영 큐벳을 사용하였다.

[0148] 도 3의 a를 참조하면, 순(pure) THF, 즉 0 부피% 물분율(f_w)로 희석한 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 나노응집체

함유 샘플액은 약 310 nm 파장에서 약한 형광피크를 나타냈다. 이것은 약한 분자내 수소결합을 갖는 enol 형태의 특징에 기한 것으로 여겨진다. 상기 샘플액의 enol 형태의 피크는 50 부피% 물분율(f_w)이 될 때까지 형광강도가 증가하다가 50 부피% 초과의 물분율(f_w)에서는 형광강도가 감소함을 확인할 수 있다. 도 3의 b를 참조하면, 상기 샘플액은 0 ~ 100 부피% 물분율(f_w)에서 약 519 nm 파장의 형광강도가 빠르게 증가하여 90 부피% 물분율(fw)일 때 최대 형광강도를 가짐을 확인할 수 있다. 도 3의 c를 참조하면, 순(pure) THF, 즉 0 부피% 물분율(f_w)로 희석한 상기 샘플액과 비교하여 100 부피% 물분율(f_w)로 희석한 상기 샘플액의 형광강도비(I_{keto}/I_{enol})가 6,750배 향상되었다. 도 3의 d를 참조하면, 상기 샘플액의 keto 형태에 기인하는 지배적인 형광 발광 파장 (약 519 nm)도 90 부피% 초과의 물분율(f_w)로 희석한 샘플액에서 관찰되었다. 도 3의 e를 참조하면, 상기 샘플액의 CIE 1931 색도 다이아그램(chromaticity diagram)은 형광 전이 과정을 보여주고 있다(λ_{ex}=236 nm, slit: 5 nm/5 nm).

[0149] 이와 비교하여, 도 4의 a, b를 참조하면, 비교 합성예 2의 AH-pht 화합물 나노응집체 함유 샘플액은 약 309 nm 파장에서 enol 형태의 피크를, 그리고 약 510 nm 파장에서 keto 형태의 피크를 나타냈다. 상기 샘플액의 enol 형태의 피크는 10 부피% 물분율(f_w)이 될 때까지 형광강도가 증가하다가 10 부피% 초과의 물분율(f_w)에서는 형광강도가 감소함을 확인할 수 있다. 상기 샘플액은 0 ~ 100 부피% 물분율(f_w)에서 약 510 nm 파장의 형광강도가 빠르게 증가하여 90 부피% 물분율(f_w)일 때 최대 형광강도를 가짐을 확인할 수 있다. 도 4의 c를 참조하면, 순(pure) THF, 즉 0 부피% 물분율(f_w)로 희석한 상기 샘플액과 비교하여 100 부피% 물분율(f_w)로 희석한 상기 샘플액의 형광강도비(I_{keto}/I_{enol})가 600배 향상되었다. 따라서 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 나노응집체 함유 샘플액과 비교하여 형광강도비(I_{keto}/I_{enol})가 약했다. 도 4의 d를 참조하면, 상기 샘플액의 keto 형태에 기인하는 지배적인 형광 발광 파장 (약 510 nm)도 85 부피% 초과의 물분율(f_w)로 희석한 샘플액에서 관찰되었다. 도 4의 e를 참조하면, 상기 샘플액의 CIE 1931 색도 다이아그램(chromaticity diagram)은 형광 전이 과정을 보여주고 있다(λ_{ex}=268 nm, slit: 5 nm/5 nm).

[0151] **분석예 3: 자외선 또는 백색광 조사 전후의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼 및 형광 스펙트럼**

[0152] 합성예 1의 DiAH-pht 화합물에 대하여 자외선 또는 백색광(가시광선) 조사 전후의 자외선-가시광선 흡수(UV-vis absorption) 스펙트럼 및 형광 스펙트럼 분석을 수행하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다. 자외선 또는 백색광(가시광선) 조사 전후의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼 및 형광 스펙트럼 분석을 위해, 실온에서 고체의 DiAH-pht 화합물 분말을 분말시료 홀더에 넣어 준비하였다.

[0153] 도 5의 a, b를 참조하면, 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 분말은 약 428 nm 파장에서 뚜렷한 흡수 피크를 나타내지 않았지만, 자외선 조사 후 300초 이내에 하얀색에서 짙은 노란색으로 빠른 컬러 변화를 나타냈고, 이어서 백색광 (60 mW/cm^2) 조사 후 300초 이내에 짙은 노란색에서 하얀색으로 빠른 회복을 나타냈다. 도 5의 c를 참조하면, 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 분말은 약 428 nm 파장에서 자외선과 백색광 (60 mW/cm^2)의 반복적인 조사 과정에도 하얀색에서 짙은 노란색에서 다시 하얀색으로의 컬러 변화와 함께 10 사이클까지 우수한 광전환 안정성을 나타내었다.

[0154] 도 5의 d, e를 참조하면, 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 분말은 약 515 nm 파장에서 *cis*-keto 형태의 형광 피크를, 그리고 약 555 nm 파장에서 *trans*-keto 형태의 형광 피크를 나타냈다 (λ_{ex}= 390 nm, slit: 5 nm/2.5 nm). 상기 샘플은 자외선 조사 후 420초 이내에 옅은 녹색 형광에서 옅은 노란색 형광으로 변화하였다. 상기 샘플은 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼과 비교하여, 높은 여기 에너지에 기인하여 형광 모드에서 보다 짧은 포화 시간(saturation time)을 나타냈고, 자외선 조사 시간에 따라 형광 강도비(I_{t-k}/I_{c-k}, 즉 $I_{trans-keto}/I_{cis-keto}$)가 점차 증가하는 양상을 나타냈다. 이것은 형광 모드에서 광이성질체화 과정의 전이가 발생한다는 것을 강하게 뒷받침하고 있는 것이다.

[0156] **평가예 1: 컬러 및 형광 변화(1)**

[0157] 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 분말에 대하여 자외선과 백색광 (60 mW/cm^2)을 각각 5분간 조사하여 컬러 및 형광 변화를 관찰하였다. 그 결과를 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0158] 도 6을 참조하면, 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 분말은 자외선과 백색광 (60 mW/cm^2) 조사 후 각각 5분 이내에 하얀색에서 짙은 노란색으로 변화하고 다시 하얀색으로 회복하였다. 도 7을 참조하면, 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 분말은 자외선 조사 후 5분 이내에 하얀색에서 짙은 노란색으로 컬러가 변화하고 녹색 형광에서 연두색 형광, 노란색 형광으로 변화하고 백색광 (60 mW/cm^2) 조사 후 5분 이내에 다시 하얀색으로 회복하였다.

[0159] 또한 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 단결정에 대하여 자외선을 2분간 조사하여 컬러 및 형광 변화를 관찰하였다. 그 결과를 도 8의 a, b에 나타내었다.

[0160] 도 8의 a, b를 참조하면, 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 단결정은 자외선 조사 후 각각 2분 이내에 옅은 노란색에서 짙은 노란색으로 컬러가 변화했으며, 연두색 형광에서 짙은 노란색 형광으로 형광 변화가 있음을 관찰할 수 있다.

[0162] **평가예 2: 자외선-가시광선 흡수 및 형광 스펙트럼, 컬러 및 형광 변화(2)**

[0163] 비교 합성예 1의 OH-pht 화합물 분말, 비교 합성예 2의 AH-pht 화합물 분말, 비교 합성예 3의 C1 화합물 분말, 비교 합성예 4의 C2 화합물 분말, 및 비교 합성예 5의 C3 화합물 분말에 대하여 자외선 조사 후 컬러 및 형광 변화 관찰하고 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼 및 형광 스펙트럼을 분석하였다. 그 결과를 각각 도 9, 도 10, 도 11, 도 12, 및 도 13에 나타내었다. 자외선-가시광선 흡수(UV-vis absorption) 스펙트럼 및 형광 스펙트럼 분석은 실온에서 고체의 화합물 분말을 분말시료 홀더에 넣어 준비하였다.

[0164] 도 9, 도 10, 도 11, 도 12, 및 도 13을 참조하면, 비교 합성예 1의 OH-pht 화합물 분말, 비교 합성예 2의 AH-pht 화합물 분말, 비교 합성예 3의 C1 화합물 분말, 비교 합성예 4의 C2 화합물 분말, 및 비교 합성예 5의 C3 화합물 분말은 자외선 조사 후 20분이 지나서도 컬러 및 형광 변화가 없었고, 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼 및 형광 스펙트럼에 있어 흡수 또는 형광 피크가 나타나지 않았다(λ_{ex}= 365 nm, slit: 2.5 nm/2.5 nm(도 9, 도 13) 또는 2.5 nm/1 nm(도 10, 도 11, 도 12)).

[0165] 비교 합성예 6의 BA-pht 화합물 분말, 및 비교 합성예 7의 AN-pht 화합물 분말에 대하여 자외선과 백색광 (60 mW/cm^2)을 각각 조사하여 컬러 및 형광 변화를 관찰하였다. 그 결과를 도 14 및 도 15에 나타내었다.

[0166] 도 14를 참조하면, 비교 합성예 6의 BA-pht 화합물 분말은 자외선과 백색광 (60 mW/cm^2)을 각각 5 분씩 조사하였을 때 노란색의 컬러 및 형광의 변화가 거의 없었다. 도 15를 참조하면, 비교 합성예 7의 AN-pht 화합물 분말은 자외선을 1분간 조사하였을 때 옅은 노란색에서 짙은 노란색으로 컬러 및 형광이 변화하였다. 그러나 비교 합성예 7의 AN-pht 화합물 분말은 백색광 (60 mW/cm^2)을 5분간 조사한 후에도 짙은 노란색의 형광 변화가 없었고 암흑 상태에서 24시간 유지한 뒤에야 옅은 노란색의 컬러 및 형광으로 회복되었다.

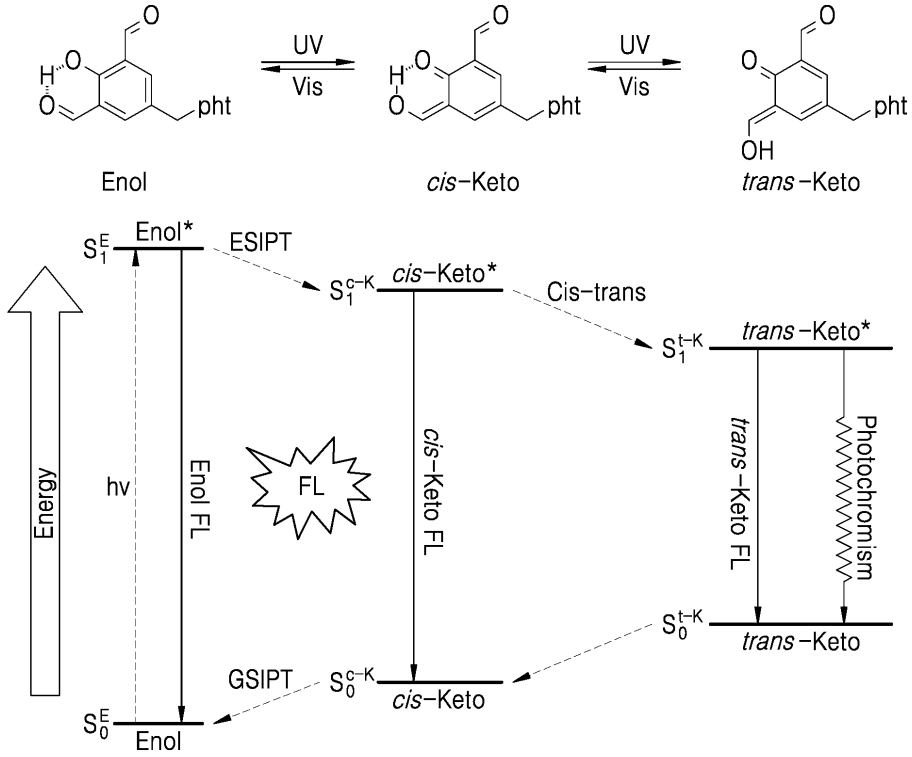
[0168] **평가예 3 정보 전달**

[0169] 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 분말 및 비교 합성예 7의 AN-pht 화합물 분말이 사용된 QR 코드 형성이 포함된 정보 전달 실험을 수행하였다. 그 결과를 도 16의 b, c, 및 도 17의 a, b에 각각 나타내었다. 정보 전달은 도 16의 a에 따라 샘플 홀더 위에 각 분말을 로딩하고 그 위에 QR 코드 마스크를 배치한 다음, 자외선을 약 5분간 조사하여 QR 코드 패턴을 형성하고, QR 코드 형성된 패턴에 대해 스캐닝하여 QR 코드에 포함된 정보를 읽어내고 디스플레이 디바이스에 그 정보를 표시하는 과정으로 실험하였다.

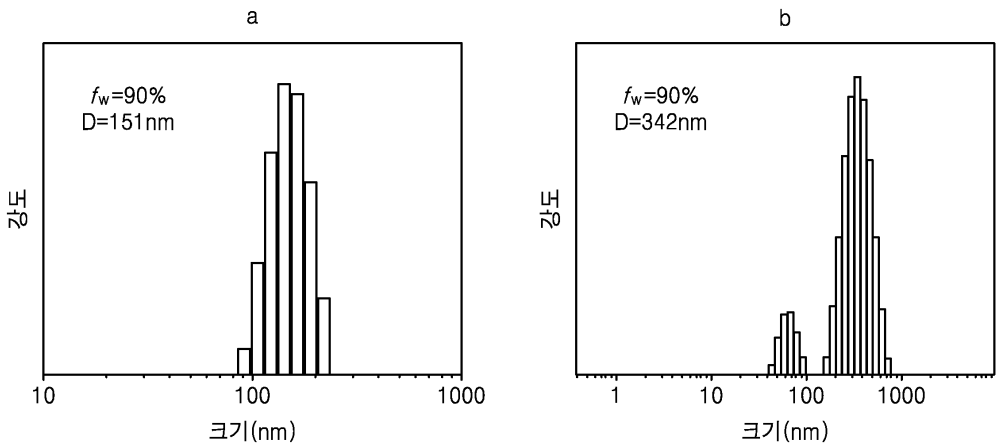
[0170] 도 16의 b, c를 참조하면, 합성예 1의 DiAH-pht 화합물 분말이 그룹 웹사이트 정보 A 및 분자구조 정보 B가 포함된 QR 코드를 읽어내고 디스플레이 디바이스에 그 정보를 표시하였다. 이와 비교하여, 도 17의 a, b를 참조하면, 비교 합성예 7의 AN-pht 화합물 분말은 그룹 웹사이트 정보 A 및 분자구조 정보 B가 포함된 QR 코드를 읽어내지 못하여 디스플레이 디바이스에 그 정보를 표시하지 못하였고, 암흑 상태에서 24시간 유지한 뒤에야 원래 컬러 및 형광으로 회복되었다.

도면

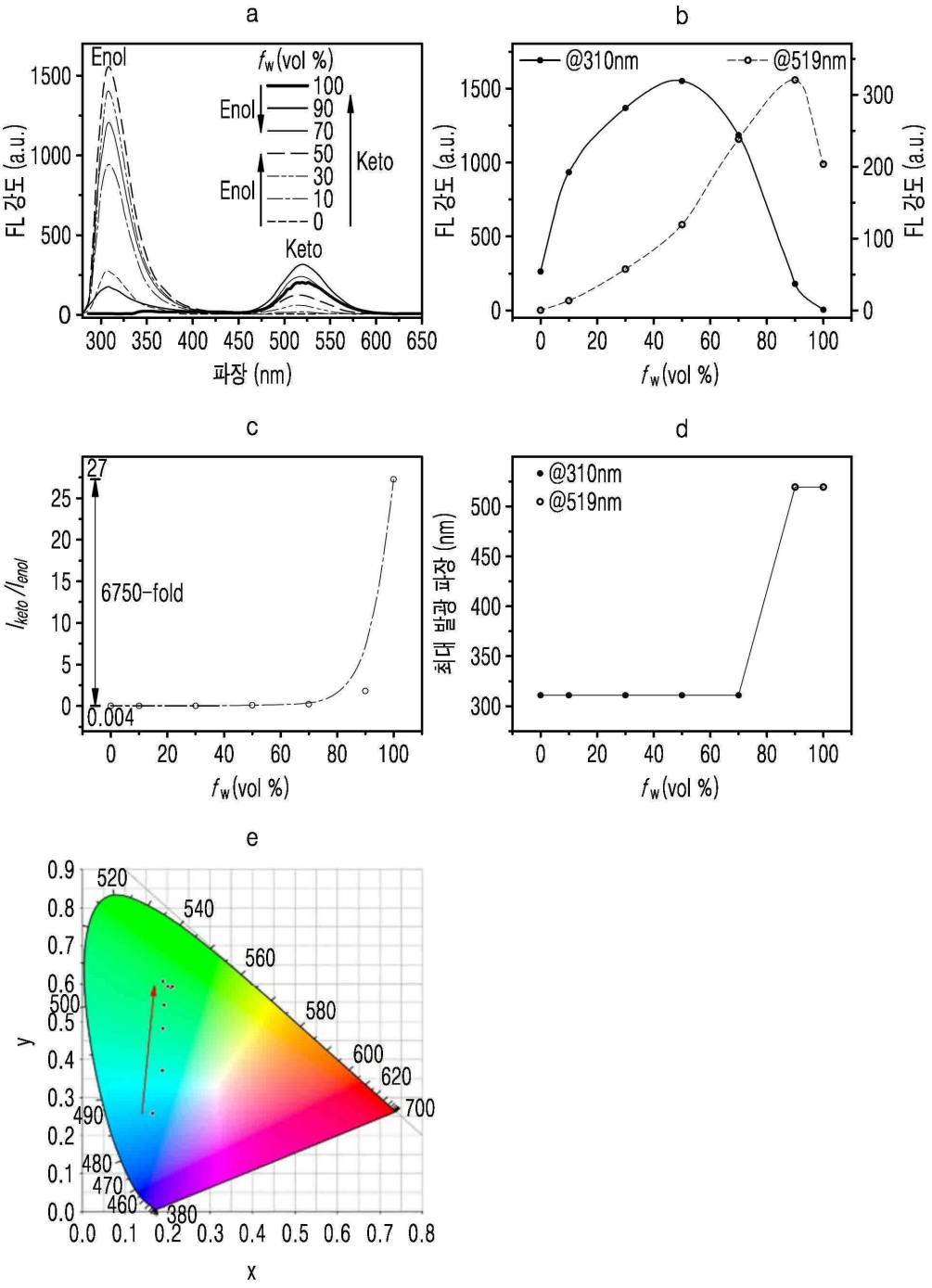
도면1


UV
Vis
UV
Vis
pht
pht
pht
OH
Enol
cis-Keto
trans-Keto
Enol*
ESIPT
cis-Keto*
Cis-trans
trans-Keto*
Energy
hv
Enol FL
FL
cis-Keto FL
trans-Keto FL
Photochromism
GSIPT
cis-Keto
Enol
trans-Keto

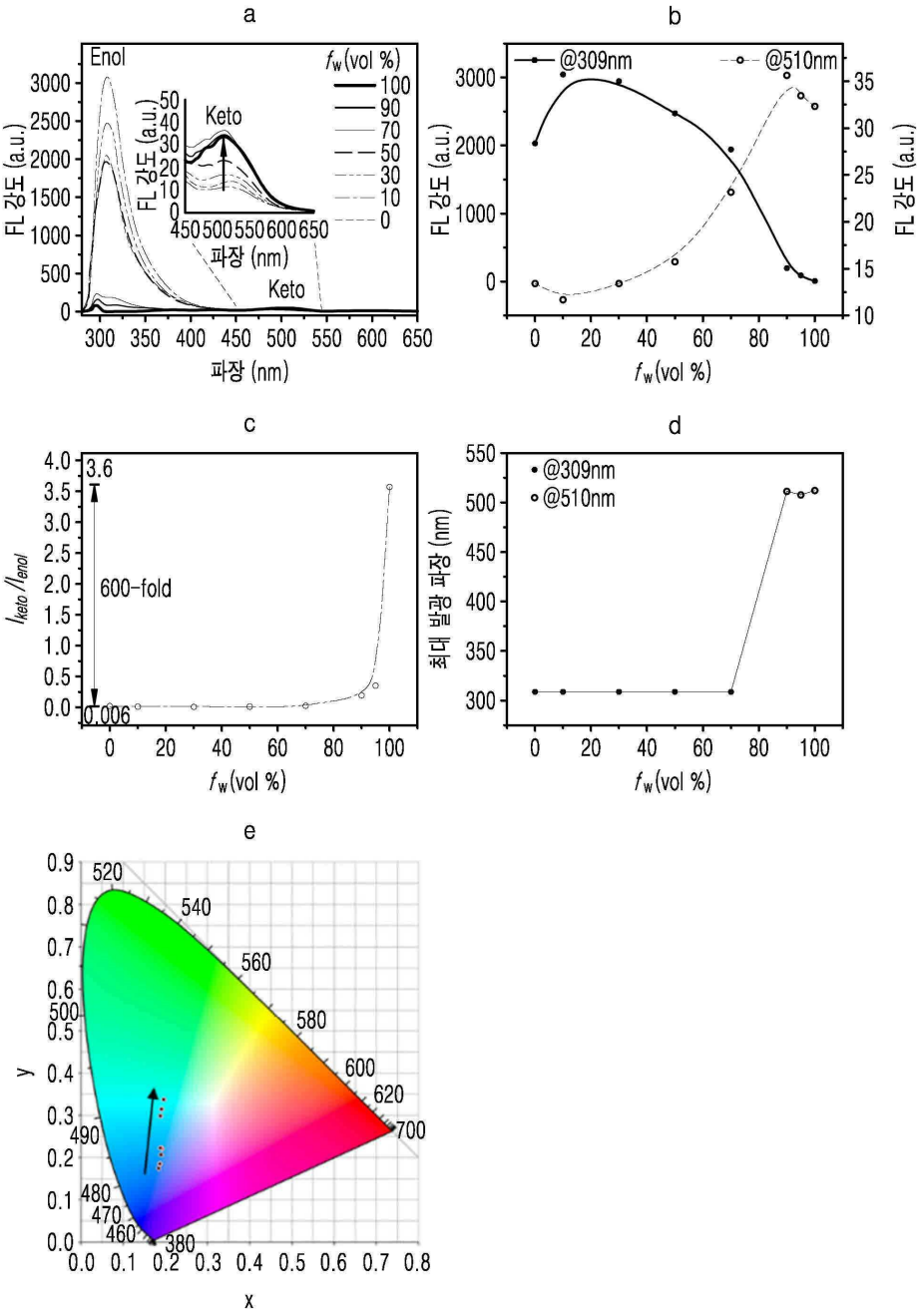
도면2


a
b
fw=90%
D=151nm
fw=90%
D=342nm
강도
강도
10
100
1000
1
10
100
1000
크기(nm)
크기(nm)

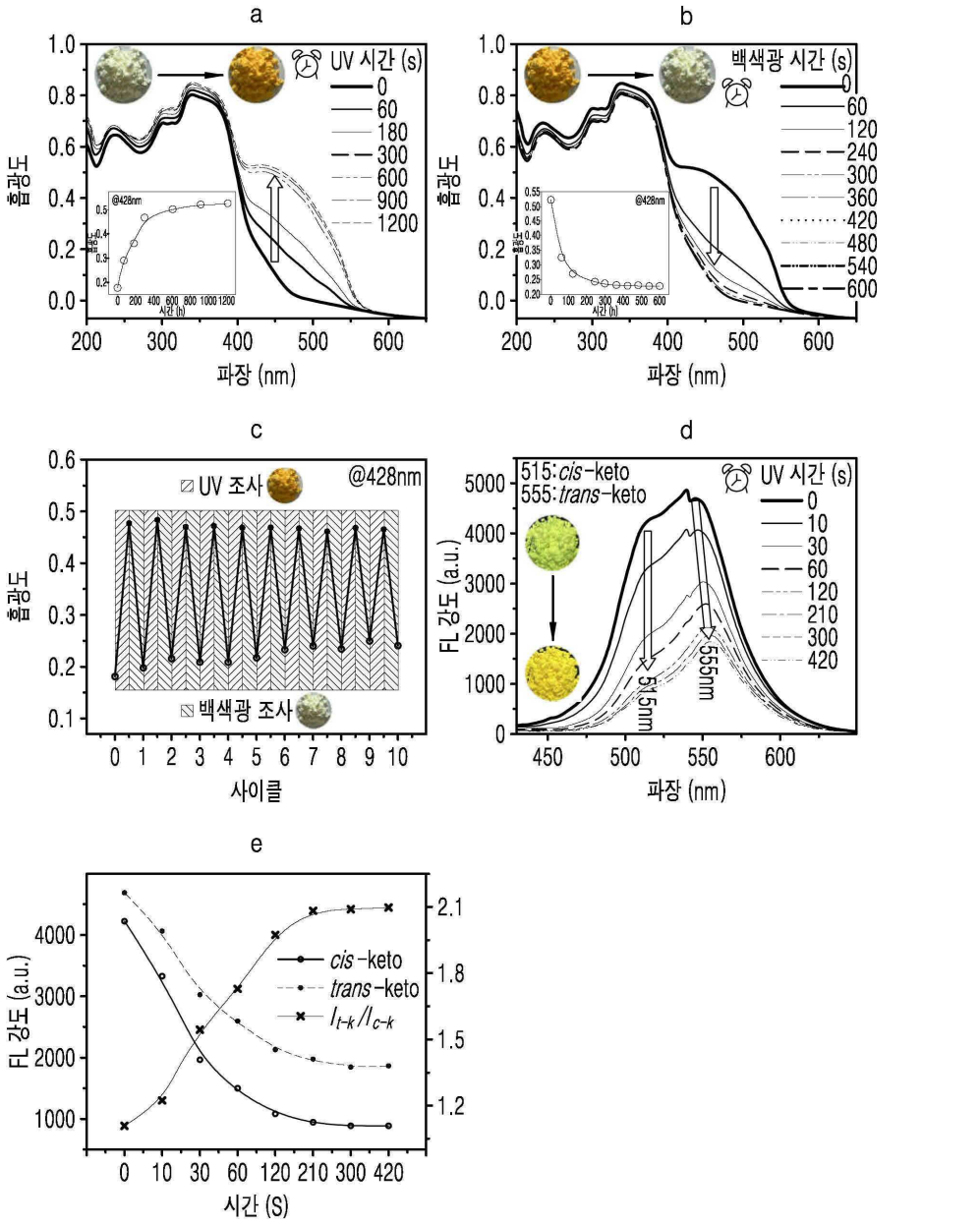
도면3


a
Enol
f_w(vol %)
100
90
70
50
30
10
0
Enol
Enol
Keto
Keto
FL 강도 (a.u.)
파장 (nm)
b
@310nm
@519nm
FL 강도 (a.u.)
FL 강도 (a.u.)
f_w(vol %)
c
27
6750-fold
0.004
I_{keto}/I_{enol}
f_w(vol %)
d
@310nm
@519nm
최대 발광 파장 (nm)
f_w(vol %)
e
520
540
560
580
600
620
700
490
480
470
460
380
y
x

도면4


a
Enol
Keto
Keto
f_w(vol %)
100
90
70
50
30
10
0
FL 강도 (a.u.)
파장 (nm)
b
@309nm
@510nm
FL 강도 (a.u.)
f_w(vol %)
c
3.6
600-fold
0.006
I_{keto}/I_{enol}
f_w(vol %)
d
@309nm
@510nm
최대 발광 파장 (nm)
f_w(vol %)
e
520
540
560
580
600
620
700
500
490
480
470
460
380
y
x

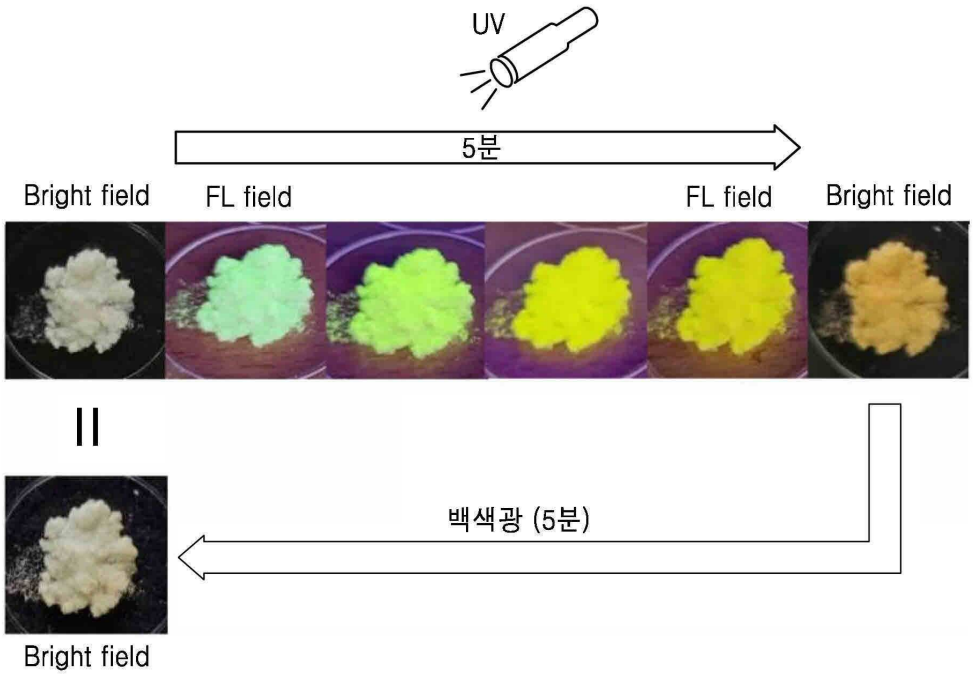
도면5


a
흡광도
파장 (nm)
UV 시간 (s)
0
60
180
300
600
900
1200
@428nm
b
흡광도
파장 (nm)
백색광 시간 (s)
0
60
120
240
300
360
420
480
540
600
@428nm
c
흡광도
사이클
UV 조사
백색광 조사
@428nm
d
FL 강도 (a.u.)
파장 (nm)
515:cis-keto
555:trans-keto
UV 시간 (s)
0
10
30
60
120
210
300
420
515nm
555nm
e
FL 강도 (a.u.)
시간 (S)
cis-keto
trans-keto
It-k/Ic-k

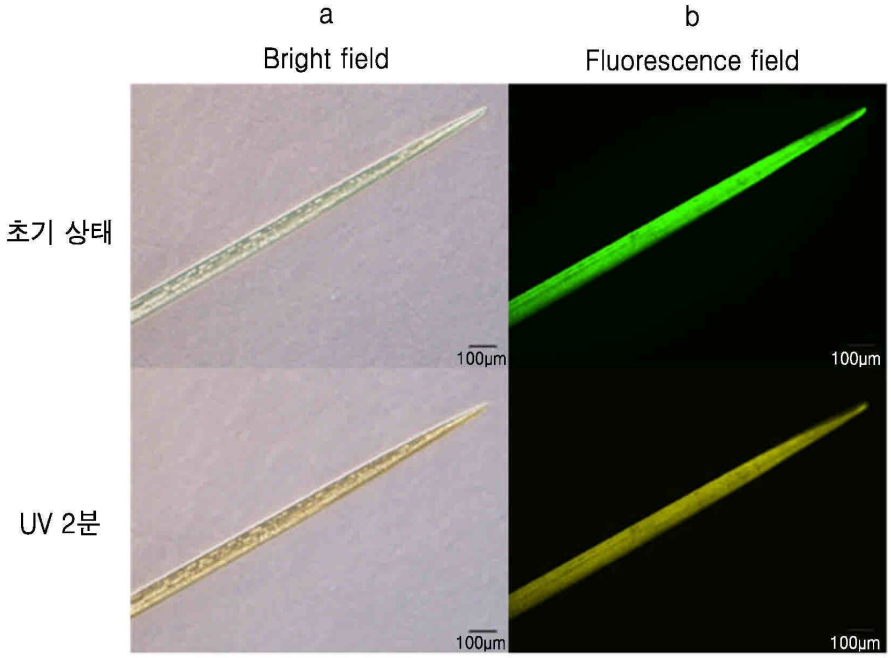
도면6

UV
5분
백색광
5분

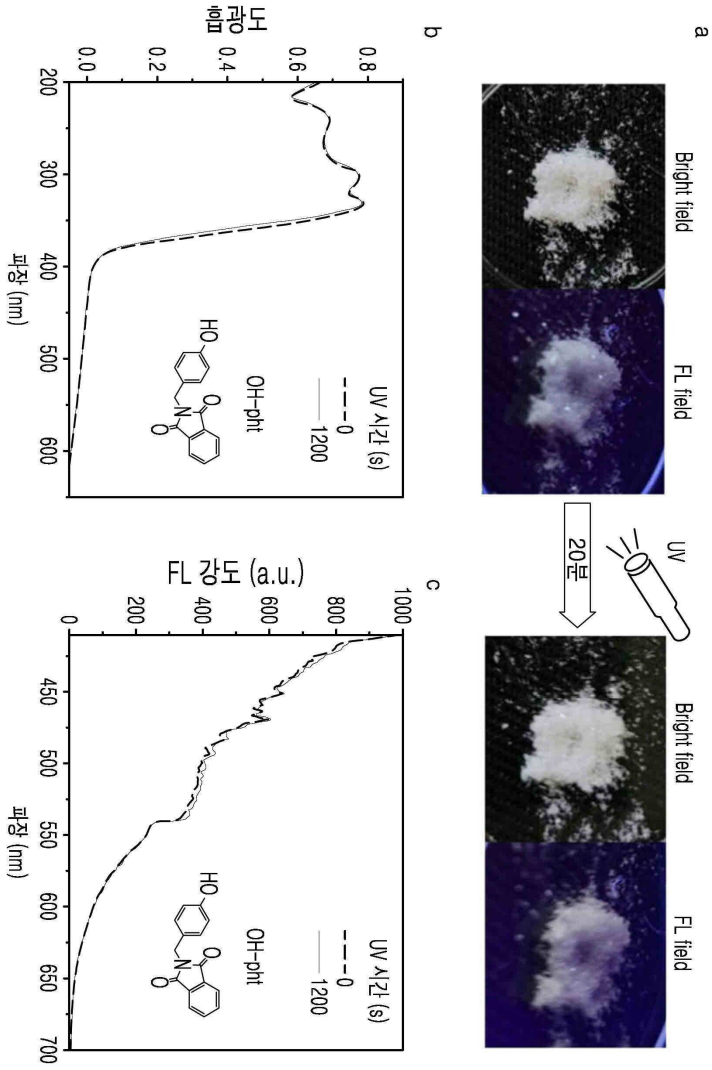
도면7


UV
5분
Bright field
FL field
FL field
Bright field
백색광 (5분)
Bright field

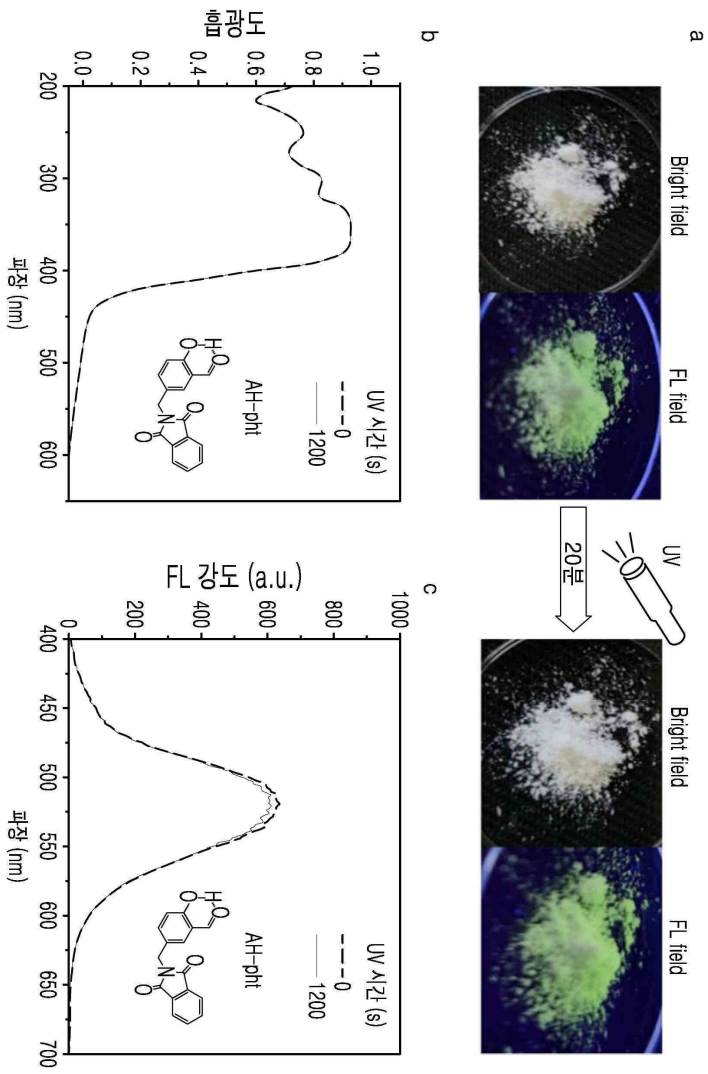
도면8


a
Bright field
b
Fluorescence field
초기 상태
UV 2분
100μm
100μm
100μm
100μm

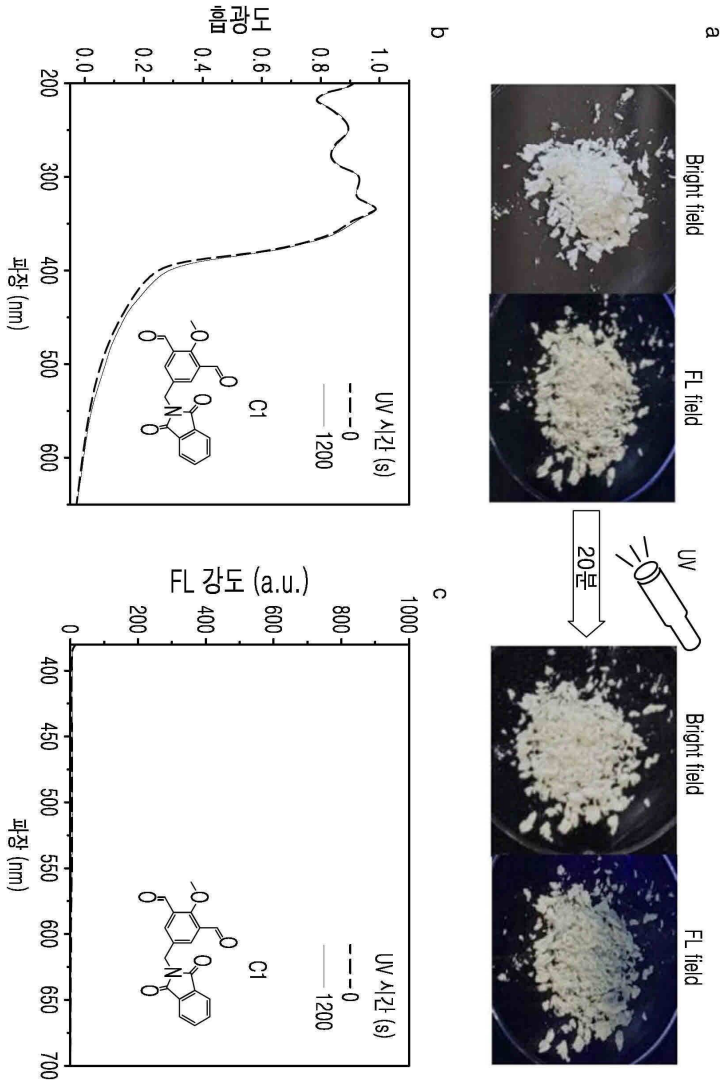
도면9


a
Bright field
FL field
UV
20분
Bright field
FL field
b
흡광도
파장 (nm)
UV 시간 (s)
0
1200
OH-pht
c
FL 강도 (a.u.)
파장 (nm)
UV 시간 (s)
0
1200
OH-pht

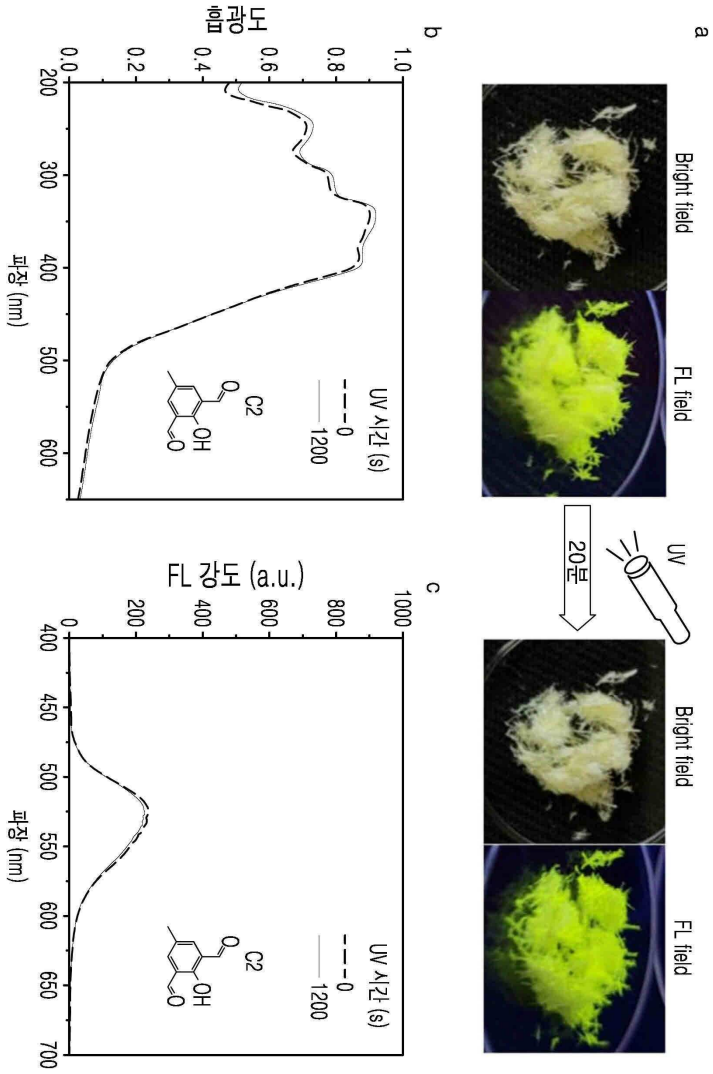
도면10


a
Bright field
FL field
UV
20분
Bright field
FL field
b
흡광도
파장 (nm)
UV 시간 (s)
0
1200
AH-pht
c
FL 강도 (a.u.)
파장 (nm)
UV 시간 (s)
0
1200
AH-pht

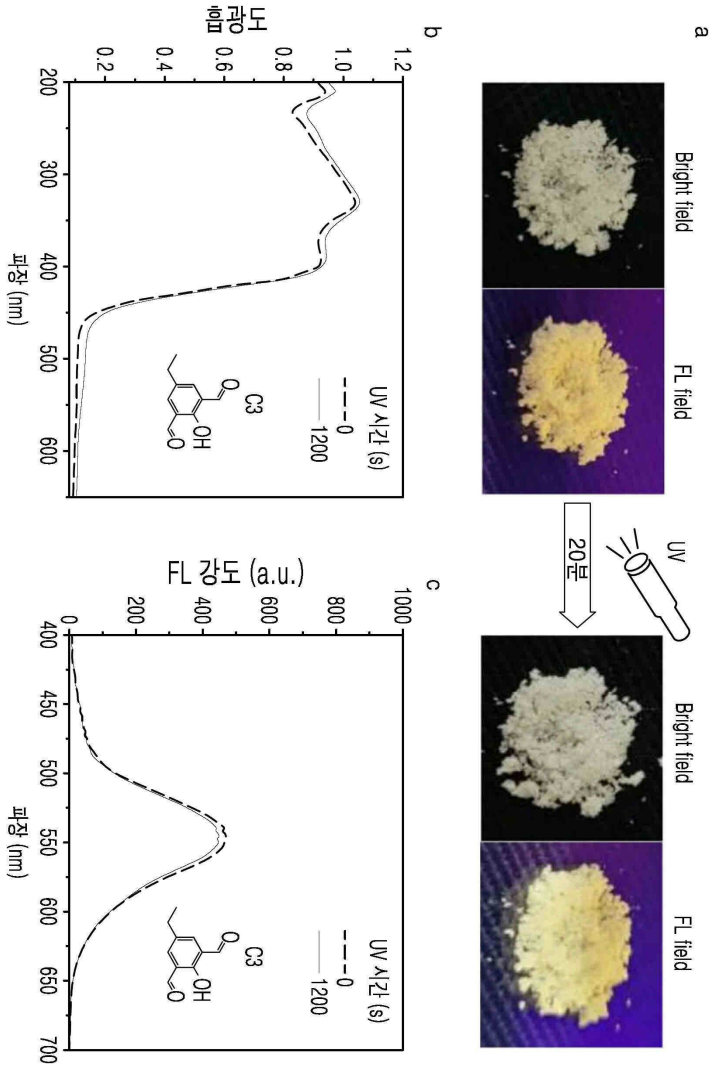
도면11


a
Bright field
FL field
UV
20분
Bright field
FL field
b
흡광도
파장 (nm)
UV 시간 (s)
0
1200
C1
c
FL 강도 (a.u.)
파장 (nm)
UV 시간 (s)
0
1200
C1

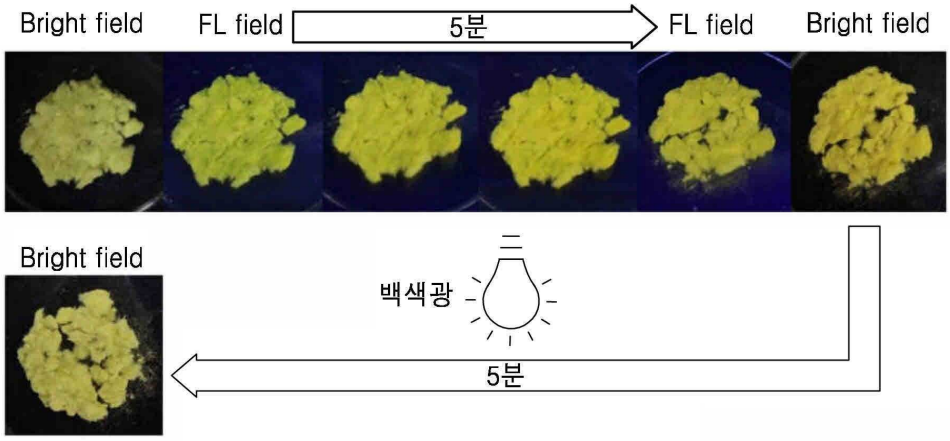
도면12


a
Bright field
FL field
UV
20분
Bright field
FL field
b
흡광도
파장 (nm)
UV 시간 (s)
0
1200
C2
OH
O
c
FL 강도 (a.u.)
파장 (nm)
UV 시간 (s)
0
1200
C2
OH
O

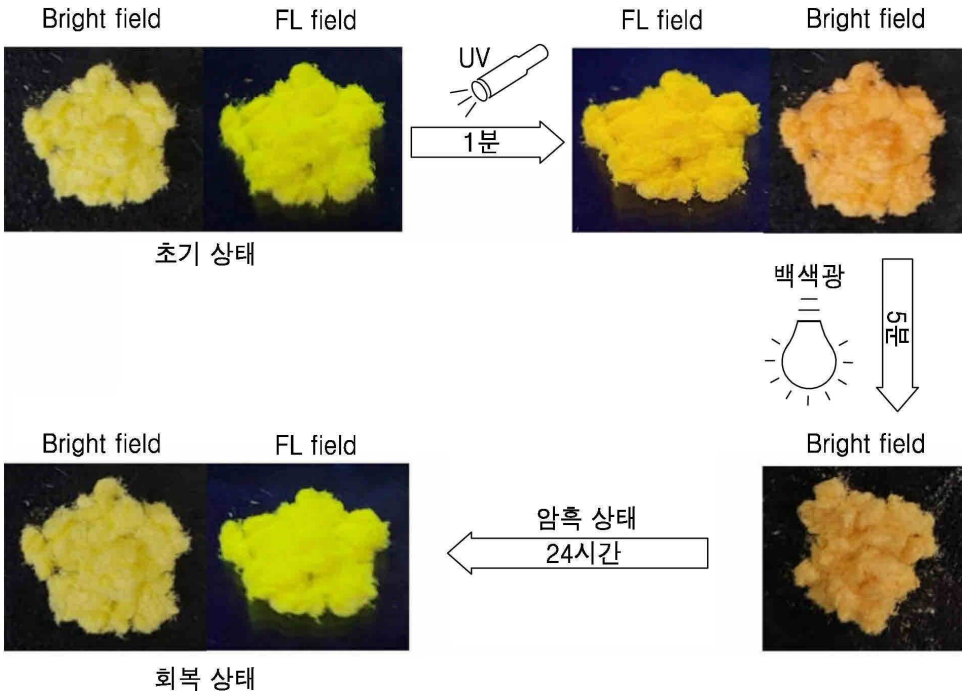
도면13


a
Bright field
FL field
UV
20분
Bright field
FL field
b
흡광도
파장 (nm)
UV 시간 (s)
0
1200
C3
OH
O
c
FL 강도 (a.u.)
파장 (nm)
UV 시간 (s)
0
1200
C3
OH
O

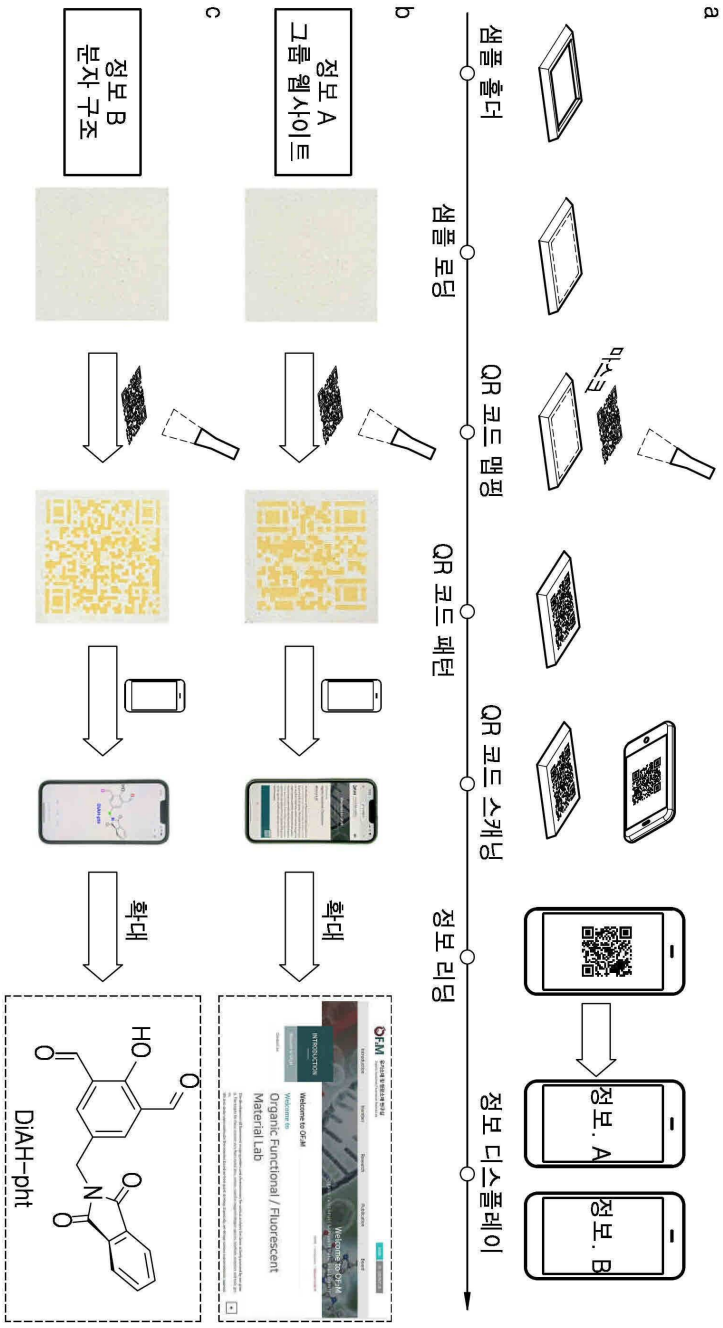
도면14


Bright field
FL field
5분
FL field
Bright field
Bright field
백색광
5분

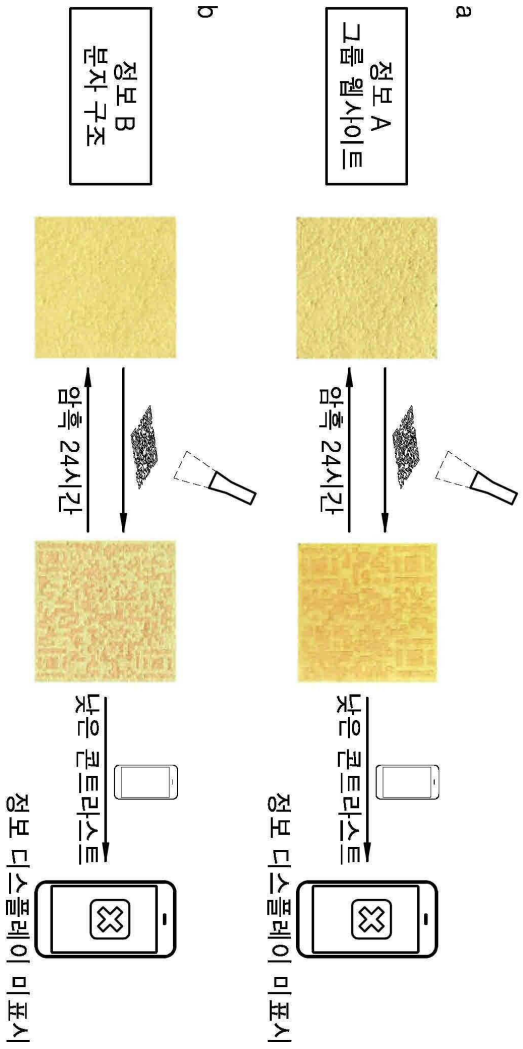
도면15


Bright field
FL field
UV
1분
FL field
Bright field
초기 상태
백색광
5분
Bright field
FL field
암흑 상태
24시간
Bright field
회복 상태

도면16


a
샘플 홀더
샘플 로딩
QR 코드 맵핑
QR 코드 패턴
QR 코드 스캐닝
정보 리딩
정보 디스플레이
마스크
정보. A
정보. B
b
정보 A
그룹 웹사이트
확대
c
정보 B
분자 구조
확대
Welcome to OFM
Organic Functional / Fluorescent
Material Lab
HO
O
O
N
DiAH-pht

도면17


a
정보 A
그룹 웹사이트
암흑 24시간
낮은 콘트라스트
정보 디스플레이 미표시
b
정보 B
분자 구조
암흑 24시간
낮은 콘트라스트
정보 디스플레이 미표시