



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0089244  
(43) 공개일자 2019년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 9/02 (2006.01) C07D 409/14 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C09K 9/02 (2013.01)  
C07D 409/14 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0007438  
(22) 출원일자 2018년01월22일  
심사청구일자 2018년01월22일

(71) 출원인  
경희대학교 산학협력단  
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)  
(72) 발명자  
안광현  
서울특별시 서초구 서초대로74길 30 501동 109호 (서초동, 우성아파트)  
홍승주  
강원도 삼척시 영진서길 3(정상동)  
(74) 대리인  
특허법인도담

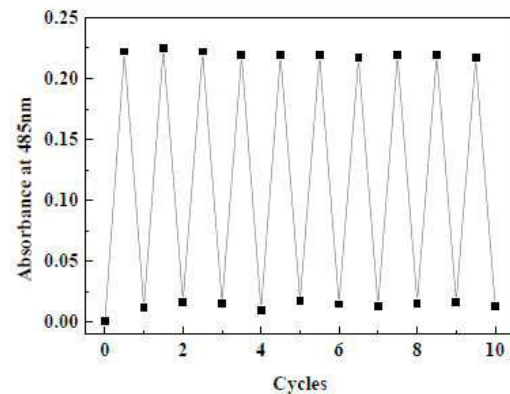
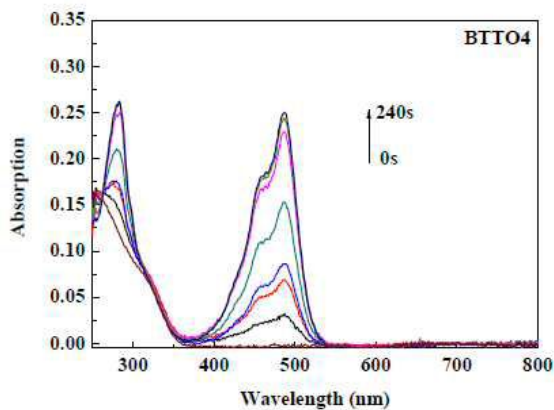
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 광 변색성 디아릴에텐계 화합물 및 이의 제조방법

### (57) 요약

본 개시 내용에서는 자외선을 조사에 따라 폐환 구조 및 개환 구조를 용이하게 가역적으로 형성할 수 있고, 광 변색성 디아릴에텐 화합물 내 브릿징 유닛인 에텐 모이티에 부착되는 치환기를 이용하여 다양한 광 변색 중합체 제조를 위한 단량체로서 유용하여 선택적인 반응 설계가 가능한 광 변색성 디아릴에텐계 화합물 및 이의 제조 방법이 제공된다.

### 대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 2211/1092 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GRRC-경희2017(B02)

부처명 경기도

연구관리전문기관 경기도 지역협력연구센터(GRRC)

연구사업명 글로벌 의약품소재개발 연구센터

연구과제명 제네릭 의약품 원료 합성 공정 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2017.08.01 ~ 2018.06.30

---

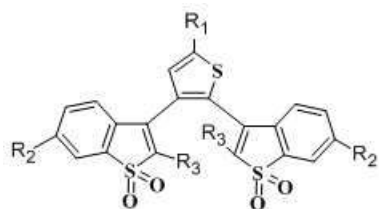
## 명세서

## 청구범위

## 청구항 1

하기 일반식 2로 표시되는 광 변색성 디아릴에텐 화합물:

[일반식 2]



상기 식에서, R<sub>1</sub>은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 헤테로 원자를 함유하는, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

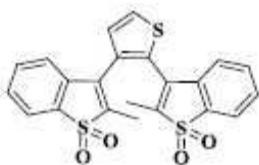
R<sub>2</sub>는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 20의 케톤기이며, 그리고

R<sub>3</sub>는 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기임.

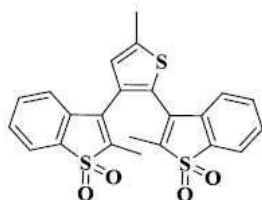
## 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 일반식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1 내지 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 광변색성 디아릴에텐 화합물:

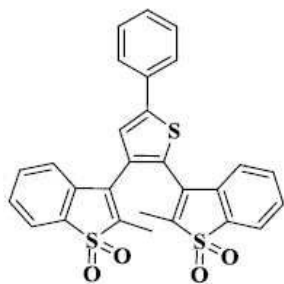
[화학식 1]



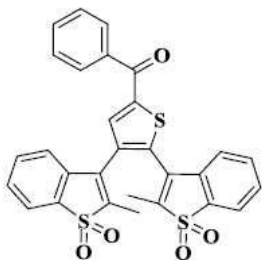
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



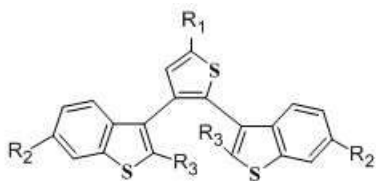
### 청구항 3

a) 벤조티오펜으로부터 스즈키 커플링 반응을 포함하는 적어도 하나의 전환 반응을 통하여 하기 일반식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;

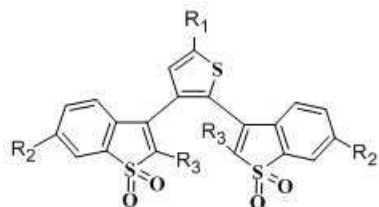
b) 상기 단계 a)로부터 생성된 화합물을 선택적 산화 반응에 의하여 일반식 2로 표시되는 화합물로 전환시키는 단계;

를 포함하는 광 변색성 디아릴에텐 화합물의 제조방법:

[일반식 1]



[일반식 2]



상기 식에서, R<sub>1</sub>은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 헤테로 원자를 함유하는, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

R<sub>2</sub>는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 20의 케톤기이며, 그리고

R<sub>3</sub>는 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기임.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 산화 반응에 사용되는 산화제는 메타클로로과벤조산(mCPBA), 과산화수소 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 일반식 1에 따른 화합물에 대한 산화제의 비(몰 기준)는 5 내지 15 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제4항에 있어서, 상기 일반식 1에 따른 화합물과 산화제 간의 반응은 10 내지 30℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제4항에 있어서, 상기 산화 반응은 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 벤젠, 톨루엔 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 액상 매질 내에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 액상 매질 내 일반식 1의 디아릴에테네 화합물의 농도는 0.003 내지 0.03 M 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제4항에 있어서, 상기 산화 반응의 중지를 위하여 물과 함께 염 성분을 첨가하는 단계를 더 포함하며, 여기서 상기 염 성분은 소듐 바이카보네이트, 소듐 티오설페이트 및 이의 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제3항에 있어서, 상기 단계 a)에 앞서 벤조티오펜에 대한 (i) 할로겐화 반응, 또는 (ii) 알킬화 및 할로겐화 반응(또는 할로겐화 및 알킬화 반응)을 수행하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 알킬화 반응 시 반응제는 n-부틸리튬, 이소부틸리튬 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 알칼리알킬 화합물이고,

상기 할로겐화 반응 시 반응제는 N-브로모숙신이미드 (NBS), N-클로로숙신이미드(NCS), N-플로로숙신이미드(NFS), N-아이오도숙신이미드(NIS) 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 할로젠 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 상기 알킬화 반응은 -100 내지 -30℃에서 수행되고, 상기 할로겐화 반응은 -10 내지 20℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제10항에 있어서, 상기 (i) 할로겐화 반응, 또는 (ii) 알킬화 및 할로겐화 반응(또는 할로겐화 및 알킬화 반응)을 수행한 다음, 붕소 화합물과 반응시켜 보론화를 수행하는 단계를 더 포함하며,

상기 보론화를 위한 붕소 화합물은 트리메틸 보레이트, 트리에틸 보레이트, 트리프로필 보레이트, 트리이소프로필보레이트, 트리부틸보레이트 또는 이의 조합인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 보론화를 수행하는 단계 중 n-부틸리튬을 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 15

제3항에 있어서, 상기 스즈키 커플링 반응은 팔라듐 촉매 및 염기의 존재 하에서 수행되며,

상기 팔라듐 촉매는 팔라듐(II) 아세테이트, 활성탄 상에 담지된 팔라듐, 디클로로[1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]팔라듐(II) 또는 포스핀 리간드 함유 팔라듐 착물이고, 그리고

상기 염기는 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산세슘, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨인 무기 염기, 또는 트리에틸아민 또는 디이소프로필에틸아민인 3차 아민인 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 16

제15항에 있어서, 스즈키 커플링 반응 시 디할로겐티오펜 화합물을 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 개시 내용은 광 변색성 디아릴에테네 화합물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시 내용은 자외선을 조사에 따라 폐환 구조 및 개환 구조를 용이하게 가역적으로 형성할 수 있고, 광 변색성 디아릴에테네 화합물 내 브릿징 유닛인 에텐 모이티에 부착되는 치환기를 이용하여 다양한 광 변색 중합체 또는 올리고머 제조를 위한 단량체로서 유용한 광 변색성 디아릴에테네 화합물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

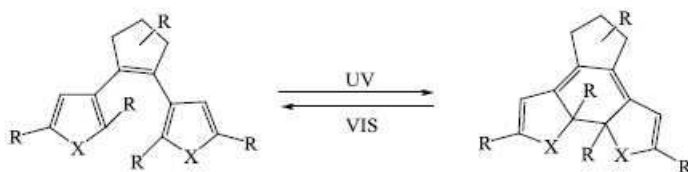
[0002] 광 변색 현상은 분자 또는 결정 등의 분광학적 특성이 빛 또는 특정 파장에서의 광에 의하여 가역적으로 변화하여 가시적인 색 변화가 일어나는 물질의 현상을 의미한다. 이러한 광 변색 반응의 결과, 광의 작용으로 분자량이 변하지 않으면서도 공명구조 등 화학 결합의 구조가 변형되어 다른 이성질체가 가역적으로 생성될 수 있다. 이처럼, 서로 다른 파장대의 빛을 조사하여 변환되는 2가지 형태의 분자의 구조적 차이 또는 안정성에 따라 설계를 달리하여 광전기 소자로 이용될 수도 있다.

[0003] 이와 같이 형성된 이성질체는 다른 파장의 광에 의하여 본래의 이성질체로 복귀할 수 있는 바, 현재까지 다수의 광 변색 화합물이 개발된 바 있으며, 광 메모리, 광스위치, 디스플레이 등의 분야에서 적용될 수 있는 것으로 보고된 바 있다. 이러한 응용 분야의 경우, 광 변색 화합물의 색상이 광에 의하여 가역적으로(온/오프) 스위칭되는 특성을 이용하고 있다. 이를 위하여는, 이러한 이성질체들의 안정성, 광 반응 효율, 다종류의 색상 발색, 고체 상에서의 반응성 등과 같은 성능을 향상시키는 것이 요구되며, 대부분의 연구 역시 이러한 물성 개선을 목적으로 이루어진 바 있다.

[0004] 일반적으로 광 변색 화합물은 열에 안정한 정도에 따라, 열에 가역적인 T-type(thermally reversible type) 및 열에 비가역적인 P-type(photo-chemically reversible type)의 2가지 타입으로 구분될 수 있는 바, 전자의 경우에는 스피로피란(spiroprans), 아조계 화합물(azo-compounds), 폴리사이클릭 퀴논(polycyclic quinones) 등을 예시할 수 있고, 후자의 경우에는 대표적으로 디아릴에테네 화합물(diarylethenes)이 알려져 있다.

[0005] 이중 현재 가장 고성능의 광 변색 화합물로서 디아릴에테네 유도체가 가장 유력한 바, 이러한 디아릴에테네 화합물, 특히 가지 성분으로 벤조티오펜을 갖는 전자공여 아릴기로 갖는 화합물의 경우, 높은 양자 수율 및 빠른 응답 특성을 갖는 것으로 알려져 있다. 이와 관련하여, 디아릴에테네 화합물의 광 변색 반응 메커니즘의 예는 하기 반응식 1과 같이 나타낼 수 있다.

[0006] [반응식 1]



[0007] 광 변색 물질을 상용화하기 위하여는 다양한 기술적 특성이 요구되는 바, 예를 들면 열 안정성, 광 변색 반응의 반복에 대한 안정성, 즉 내피로도(fatigue resistance), 짧은 반응 시간(response time), 높은 광 감응도 등을

나타내야 한다.

[0009] 열 안정성과 관련하여, 개환(open-ring) 이성질체 및 폐환(closed-ring) 이성질체의 열 안정성이 문제시되는 바, 통상적으로 디아릴에텐 화합물의 개환 이성질체는 상대적으로 열에 안정한 반면, 폐환 이성질체는 아릴기의 종류에 따라 열안정성의 변화가 일어난다.

[0010] 내피로도도 관련하여, 광 변색 반응은 항상 분자 결합의 재배열이 일어나는 반응이다. 분자결합의 재배열이 일어나는 동안 부반응 또한 진행되어 원하지 않는 다른 부산물을 생성할 수 있다. 예를 들면, 개환 이성질체와 폐환 이성질체가 광 조사 하에서 가역적으로 전환되는 과정에서 다른 부산물이 생성될 수 있는 것이다.

[0011] 이와 관련하여, 디아릴에텐계 화합물은 우수한 내피로도도 인하여 상용화에 적합한 바, 특히 브릿지 유닛인 에텐 모이티가 고리 형태일 경우에 고리가 클수록 고리화 양자 수율(cyclization quantum yield)은 증가하는 반면, 최대 흡수파장이 감소하는 만큼, 이를 고려하여 5-원 고리 구조인 사이클로펜텐 고리가 널리 사용되고 있다.

[0012] 그러나, 종래에 알려진 광 변색성 디아릴에텐계 화합물의 경우, 이를 단량체로 사용하여 중합하거나 올리고머화 반응을 수행할 경우, 주로 가지 성분인 벤조티오펜에 부착된 치환기를 이용한 반응 경로를 통하여 중합이 이루어진다(예를 들면, 일본특허번호 제5803025호 등). 따라서, 다양한 타입의 광 변색성 고분자를 제조하는데 한계가 있다. 또한, 폐환 및 개환 이성질체 간에 광(특히, 자외선)에 의한 자극에 대하여 양호한 응답성을 유지하거나 보다 개선할 필요가 있다. 더 나아가, 필요에 따라서는 개환 또는 폐환 이성질체로의 전환 시 다른 반응 메커니즘(예를 들면, 전기변색 메커니즘, 산 첨가에 의한 광 변색 스위칭 메커니즘 등)의 적용 가능성이 존재한다면 보다 선택적인 반응 설계를 구현할 수도 있을 것이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

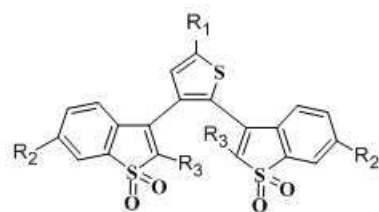
[0013] 따라서, 본 개시 내용에서는 종래에 알려진 광 변색성 디아릴에텐계 화합물의 구조와 달리 2개의 가지 성분으로 산화된 형태의 황 원소, 즉 설폰기를 함유하는 벤조티오펜을 함유하는 한편, 브릿징 유닛으로서 가지 성분에서와는 달리 산화되지 않은 티오펜을 함유하고, 더 나아가 이를 단량체로 하여 고분자 또는 올리고머를 합성할 경우에는 브릿징 유닛 또는 이의 치환기를 중합 사이트로 활용할 수 있는 신규의 광 변색성 디아릴에텐 화합물 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0014] 본 개시 내용의 일 면에 따르면,

[0015] 하기 일반식 2로 표시되는 광 변색성 디아릴에텐 화합물이 제공된다:

[0016] [일반식 2]



[0017]

[0018] 상기 식에서, R<sub>1</sub>은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 헤테로 원자를 함유하는, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

[0019] R<sub>2</sub>는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 20의 케톤기이며, 그리고

[0020] R<sub>3</sub>는 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

[0021] 본 개시 내용의 다른 면에 따르면,

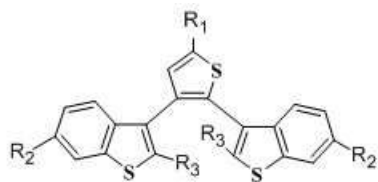
[0022] a) 벤조티오펜으로부터 스즈키 커플링 반응을 포함하는 적어도 하나의 전환 반응을 통하여 하기 일반식 1로 표

시되는 화합물을 제조하는 단계;

[0023] b) 상기 단계 a)로부터 생성된 화합물을 선택적 산화 반응에 의하여 일반식 2로 표시되는 화합물로 전환시키는 단계;

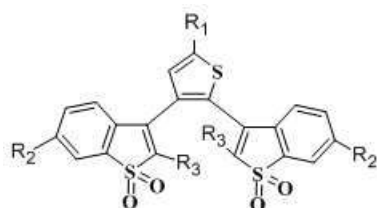
[0024] 를 포함하는 광 변색성 디아릴에텐 화합물의 제조방법이 제공된다:

[0025] [일반식 1]



[0026]

[0027] [일반식 2]



[0028]

[0029] 상기 식에서, R<sub>1</sub>은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 헤테로 원자를 함유하는, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

[0030] R<sub>2</sub>는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 20의 케톤기이며, 그리고

[0031] R<sub>3</sub>는 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

### 발명의 효과

[0032] 본 개시 내용에 따른 광 변색 화합물은 벤조티오펜을 기반으로 하며, 광에 대한 감응성이 우수하고, 합성 메커니즘 상 간편한 방식으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 광 변색성 고분자 제조를 위한 단량체로 사용할 경우, 주로 디아릴에텐계 화합물의 가지 부위를 중합 사이트로 이용하는 종래 기술과 달리, 디아릴에텐 화합물의 브릿징 유닛인 에텐 모이티에 부착된 치환기를 중합 사이트로 제공할 수 있기 때문에 다양한 광 변색 중합체 또는 올리고머의 제조를 가능하게 한다. 더 나아가, 본 개시 내용에 따른 광 변색 화합물은 높은 고리화 양자 수율(cyclization quantum yield) 및 낮은 개환 양자 수율(ring-opening quantum yield)을 나타내는 바, 높은 고리화 양자 수율로 인하여 자외선에 대한 감응성이 양호하며, 개환 양자 수율은 낮기 때문에 자외선을 조사시켜 폐환 이성질체를 제조한 후에는 개환 이성질체로의 전환은 상대적으로 억제되는 특성을 갖는다. 따라서, 광 조사를 통한 고리화 반응을 통하여 폐환 이성질체를 형성한 후에 광이 아닌 다른 전환 메커니즘에 의한 개환 반응으로의 잠재적인 적용 가능성을 제시할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 BTT04의 UV-Vis 스펙트럼 및 UV-Vis 흡수 스위칭 결과를 보여주는 도면이고(개환 이성질체와 312nm UV에서의 PSS(photo stationary state): EA 1.0 x 10<sup>-5</sup> M);

도 2는 BTT04의 PL 스펙트럼 및 형광 스위칭 결과를 보여주는 도면이고(개환 이성질체와 312nm UV에서의 PSS(photo stationary state): EA 1.0 x 10<sup>-5</sup> M);

도 3은 MeBTT04의 UV-Vis 스펙트럼 및 UV-Vis 흡수 스위칭 결과를 보여주는 도면이고(개환 이성질체와 312nm UV에서의 PSS(photo stationary state): EA 1.0 x 10<sup>-5</sup> M);

도 4는 MeBTT04의 PL 스펙트럼 및 형광 스위칭 결과를 보여주는 도면이고(개환 이성질체와 312nm UV에서의

PSS(photo stationary state): EA  $1.0 \times 10^{-5}$  M);

도 5는 PhBTT04의 UV-Vis 스펙트럼 및 UV-Vis 흡수 스위칭 결과를 보여주는 도면이고(개환 이성질체와 312nm UV에서의 PSS(photo stationary state): EA  $1.0 \times 10^{-5}$  M);

도 6은 PhBTT04의 PL 스펙트럼 및 형광 스위칭 결과를 보여주는 도면이고(개환 이성질체와 312nm UV에서의 PSS(photo stationary state): EA  $1.0 \times 10^{-5}$  M);

도 7은 BzBTT04의 UV-Vis 스펙트럼 및 UV-Vis 흡수 스위칭 결과를 보여주는 도면이고(개환 이성질체와 312nm UV에서의 PSS(photo stationary state): EA  $1.0 \times 10^{-5}$  M);

도 8은 BzBTT04의 PL 스펙트럼 및 형광 스위칭 결과를 보여주는 도면이고(개환 이성질체와 312nm UV에서의 PSS(photo stationary state): EA  $1.0 \times 10^{-5}$  M);

도 9는 BTT04, MeBTT04, PhBTT04 및 BzBTT04의 개환 이성질체의 UV 스펙트럼 및 폐환 이성질체의 UV 스펙트럼 이고; 그리고

도 10은 BTT04, MeBTT04, PhBTT04 및 BzBTT04의 PL 스펙트럼이고 12nm UV에서의 PSS(photo stationary state): EA  $1.0 \times 10^{-5}$  M)이다.

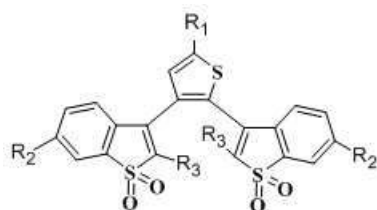
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0035] 본 개시 내용의 일 구체예에 따르면, 디아릴에텐계 화합물로서 브릿징 유닛의 에텐 모이티로서 티오펜을 갖고, 가지 성분은 2개의 벤조티오펜 모이티로 이루어지되, 가지 성분 내의 황 원소가 선택적으로 산화되어 설폰기로 전환되어 있는 신규 광 변색성 화합물이 제공된다.

[0036] 본 개시 내용에서 제공된 디아릴에텐계 화합물은 하기 일반식 2로 표시될 수 있다.

[0037] [일반식 2]



[0038]

[0039] 상기 식에서, R<sub>1</sub>은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 헤테로 원자를 함유하는, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고, 그리고 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 각각은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

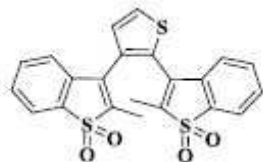
[0040] 예시적 구체예에 따르면, R<sub>1</sub>은 수소 이외에도 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있는 바, 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기 등일 수 있으며, 특히 메틸기일 수 있다. 또한, R<sub>1</sub>은 탄소수 6 내지 10의 아릴기일 수 있는 바, 아릴기 상에 치환기를 갖는 경우, 이러한 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 비닐기 등일 수 있다. 특히 구체적으로, R<sub>1</sub>은 치환되거나 치환되지 않은 페닐기일 수 있다. 택일적으로, R<sub>1</sub>은 헤테로 원자를 함유하는, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기일 수 있는 바, 이때 헤테로 원자는 대표적으로 칼코겐 원소, 예를 들면 산소, 황, 셀레늄 등일 수 있고, 특히 산소일 수 있는 바, 이 경우 R<sub>1</sub>은 벤조일기(Bz)일 수 있다.

[0041] 예시적 구체예에 따르면, R<sub>2</sub>는 수소일 수도 있고, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 10의 케톤기일 수 있다. 특정 구체예에서, R<sub>2</sub>는 수소일 수 있다.

[0042] 예시적 구체예에 따르면,  $R_3$ 는 수소일 수도 있으며, 택일적으로 탄소수 1 내지 10, 구체적으로 탄소수 1 내지 5, 보다 구체적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 수 있다. 특정 구체예에 있어서,  $R_3$ 는 수소일 수 있다.

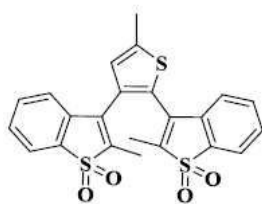
[0043] 예시적 구체예에 따르면, 상기 일반식 1의 디아릴에테렌계 화합물의 예는 하기 화학식 1 내지 4와 같다.

[0044] [화학식 1]



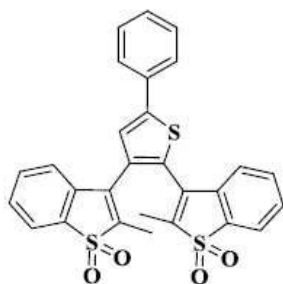
[0045]

[0046] [화학식 2]



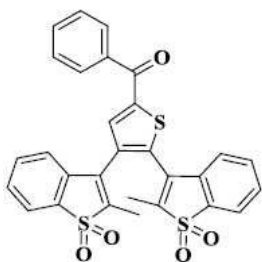
[0047]

[0048] [화학식 3]



[0049]

[0050] [화학식 4]



[0051]

[0052] 이하에서, 화학식 1 내지 4에 따른 화합물 각각은 편의상 BTT04, MeBTT04, PhBTT04 및 BzBTT04로 언급하기로 한다.

[0053] 상술한 디아릴에테렌계 화합물은 열 안정성, 내피로도 및 광 조사(특히, 자외선 조사)에 의한 감응성이 우수하고, 또한 스즈키 커플링 반응과 같은 간편한 방식으로 합성 가능하다. 본 구체예에 따른 화합물 중에는 높은 고리화 양자 수율(cyclization quantum yield) 및 낮은 개환 양자 수율(ring-opening quantum yield)을 나타내는 화합물이 포함될 수 있는 바, 이 경우 가역적 전환 반응 시 광 스위칭 이외의 다른 방식(예를 들면, 전기적 전환 메커니즘)으로의 전환 가능성도 존재한다.

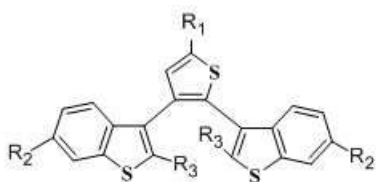
[0054] 한편, 본 개시 내용의 다른 구체예에 따르면, 간편한 방식, 즉 스즈키 커플링 반응을 수반하는 반응 경로를 이용하여 일반식 2로 표시되는 화합물을 제조하는 방법이 제공된다.

[0055] 본 명세서에 있어서, "스즈키 커플링 반응"은 전형적으로 촉매(구체적으로, 팔라듐 촉매)의 존재 하에서 할로젠

화된 탄화수소와 유기 붕소 시약 간의 반응에 의한 탄소-탄소 결합을 의미한다. 이러한 스즈키 커플링 반응의 주된 장점 중 하나는 합성 방법이 간단하고 사용된 촉매를 용이하게 회수할 수 있다는 것이다.

[0056] 본 구체예에 따르면, 전술한 일반식 2에서 알 수 있듯이, 디아릴에테네 분자 내에 2개의 가지 성분(유닛)인 벤조티오펜이외에 브릿징 유닛인 티오펜 모티프에도 황 원소가 함유되어 있다. 따라서, BTTO4, MeBTTO4, PhBTTO4 및 BzBTTO4와 같은 일반식 2에 나타난 화합물을 제조하기 위하여는, 먼저 일반식 1에 도시된 바와 같은 디아릴에테네 화합물을 합성한 다음, 가지 성분인 벤조티오펜 내의 황 원소만을 선택적으로 산화시킬 필요가 있다.

[0057] [일반식 1]



[0058]

[0059] 상기 식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 각각은 전술한 바와 같다.

[0060] 이와 관련하여, 디아릴에테네 화합물 내에 함유된 적어도 3개의 황 원소 중 가지 성분인 벤조티오펜에 함유된 황 원소만을 선택적으로 산화시키기 위하여 본 구체예에서는 특정 온도 범위에서 특정 산화제를 사용하는 방향을 제시한다.

[0061] 일 구체예에 따르면, 사용 가능한 산화제는 활성 산소 원자를 포함하는 성분으로서, 예를 들면 메타클로로과벤조산(mCPBA), 과산화수소 등일 수 있고, 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는 메타클로로과벤조산(mCPBA)을 사용할 수 있다.

[0062] 예시적 구체예에 있어서, 일반식 1에 따른 화합물에 대한 산화제의 비(몰 기준)는, 예를 들면 약 5 내지 15, 구체적으로 약 7 내지 14, 보다 구체적으로 약 9 내지 13 범위일 수 있다. 일반식 1의 화합물 대비 산화제의 량이 지나치게 적거나 많은 경우에는 벤조티오펜 내의 황 원소의 산화가 불충분하거나, 또는 브릿징 유닛 내 티오펜 내 황 원소까지 산화시켜 부산물의 생성이 증가하므로 전술한 범위 내에서 조절하는 것이 유리할 수 있다.

[0063] 본 구체예에 따르면, 산화제의 선정 및 이의 사용량뿐만 아니라, 산화 반응 온도 역시 선택적 산화 반응에 영향을 미치는 요인에 해당된다. 예시적 구체예에 따르면, 일반식 1에 따른 화합물과 산화제 간의 반응은, 예를 들면 약 10 내지 30℃, 구체적으로 약 15 내지 25℃, 보다 구체적으로 약 18 내지 23℃ 범위의 온도 조건 하에서 수행될 수 있으며, 특히 상온에서 수행 가능하다. 이와 같이 특정 온도 범위에서 산화 반응이 요구되는 이유는 앞서 설명한 바와 같이 일반식 1에 따른 디아릴에테네 화합물 중 가지 성분인 벤조티오펜에 함유된 황 원소는 산화시키는 한편, 브릿징 유닛 내 황 원소는 그대로 유지해야 하기 때문이다. 이러한 측면에서, 산화 반응 온도가 지나치게 낮으면, 반응이 진행되지 않을 문제점이 있는 반면, 지나치게 높은 경우에는 모든 황 원자가 산화되는 현상이 유발되므로 전술한 범위 내에서 산화제 종류 등을 고려하여 적절히 조절하는 것이 바람직할 수 있다.

[0064] 예시적 구체예에 따르면, 상기 산화 반응은 액상 매질, 예를 들면 유기 용매 내에서 수행될 수 있다. 이러한 액상 매질로서, 예를 들면 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 벤젠, 톨루엔 등을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 액상 매질 내 일반식 1의 디아릴에테네 화합물의 농도는, 예를 들면 약 0.003 내지 0.03 M, 구체적으로 약 0.004 내지 0.027 M, 보다 구체적으로 약 0.005 내지 0.025 M 범위일 수 있다. 전술한 반응 매질, 특히 액상 매질은 반응물 간의 반응성, 반응 조건의 조절 등에 영향을 미치는 요소인 만큼, 전술한 농도 범위가 되도록 사용하는 것이 유리할 수 있다.

[0065] 예시적 구체예에 따르면, 산화 반응 시간은 부반응 또는 미반응을 최대한 억제할 수 있도록 적정 시간을 유지할 필요가 있다. 예를 들면, 지나치게 긴 시간 동안 반응이 수행될 경우, 전술한 바와 같이 브릿징 유닛 내 황 원소까지 산화될 수 있어 부산물이 생성이 증가하는 반면, 지나치게 짧은 반응 시간에서는 벤조티오펜 내 황 원소가 충분히 산화되지 않을 수 있다. 따라서, 전술한 반응 시간 범위 내에서 조절하는 것이 유리할 수 있다.

[0066] 예시적 구체예에 따르면, 반응 완료 후에도 매질 내에 함유된 산화제로 인하여 부가적인 산화가 일어나는 것을 방지할 목적으로, 염 성분을 첨가하여 산화 반응을 중지시킬 수 있다. 이러한 염 성분은 물과 함께 첨가될 수 있는 바, 예를 들면 소듐 바이카보네이트, 소듐 티오설페이트 등을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수

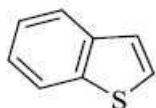
있다. 이러한 염 성분의 첨가량은 특별히 한정되는 것이 아니며, 산화 반응 중지에 충분한 양이면 족하다.

[0067] 이와 같이, 산화 반응이 완료된 후에는 당업계에 알려진 분리 정제 테크닉, 추출, 감압 농축, 결정화 등을 단독으로 또는 조합하여 적용함으로써 최종 생성물인 일반식 2의 디아틸에테네 화합물을 수득할 수 있다.

[0068] 본 구체예의 경우, 상술한 바와 같이 정밀하게 조절된 반응 조건 하에서 반응을 수행할 수 있는 바, 이때 일반식 2의 화합물의 수율은, 예를 들면 적어도 약 80%, 구체적으로 적어도 약 85%, 보다 구체적으로 적어도 약 87% 일 수 있으나, 이는 반응물의 종류 등에 따라 변화 가능하다.

[0069] 일 구체예에 따르면, 먼저 출발 물질로 하기 화학식 5로 표시되는 벤조티오펜을 사용할 수 있다.

[0070] [화학식 5]

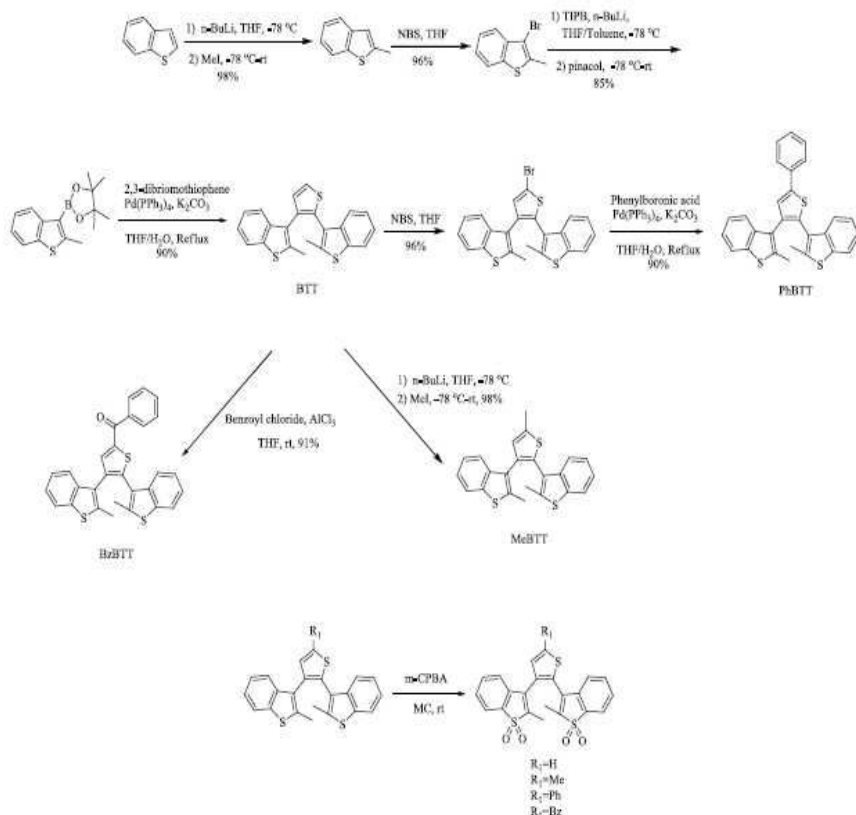


[0071]

[0072] 이와 관련하여, 스즈키 커플링 반응을 수행하기 위하여 벤조티오펜에 대한 (i) 할로젠화 반응, 또는 (ii) 알킬화 및 할로젠화 반응(또는 할로젠화 및 알킬화 반응)을 수행할 수 있다. 예시적으로, 상기 알킬화 반응을 통하여 벤조티오펜에 알킬기가 부착되는 바, 이러한 알킬기는 탄소수 1 내지 10(구체적으로 탄소수 1 내지 5, 보다 구체적으로 탄소수 1 내지 3)를 가질 수 있으며, 구체적으로는 메틸기일 수 있다. 또한, 할로젠화 반응에 의하여 부착되는 할로젠은, 예를 들면 불소, 염소, 브롬 등일 수 있는 바, 보다 구체적으로는 브롬일 수 있다.

[0073] 예시적 구체예에 따르면, 상기 화학식 1 내지 4에 따른 화합물은 하기 반응식 2와 같이 제조될 수 있다. 반응식 2에 도시된 반응 경로는 예시적 목적으로 제공되는 것으로, 구체적으로 사용된 반응 물질과 동등한 다른 물질이 사용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0074] [반응식 2]



[0075]

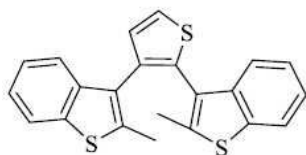
[0076] 상기 예시된 반응식을 참조하여 설명하면, 먼저 벤조티오펜은 알킬화(즉, 메틸화) 반응을 통하여 알킬벤조티오펜(구체적으로 2-메틸벤조티오펜)으로 전환되고, 이후 할로젠화(즉, 브롬화) 반응을 통하여 할로젠화-알킬벤조

티오펜(구체적으로 3-브로모-2-메틸벤조티오펜)으로 전환된다. 상기 반응식에서는 알킬화-할로젠화 순서로 수행하고 있으나, 그 역도 가능하다. 다만, 알킬화 반응 시 반응제로서 알칼리알킬 화합물, 예를 들면 n-부틸리튬, 이소부틸리튬 등을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있으며, 할로젠화 반응 시에는 반응제인 할로젠 화합물로서 N-할로숙신이미드, 구체적으로 N-브로모숙신이미드(NBS), N-클로로숙신이미드(NCS), N-플로로숙신이미드(NFS), N-아이오도숙신이미드(NIS), 이의 조합 등을 예시할 수 있다. 상술한 알킬화 및 할로젠화 반응 조건은 당업계에서 알려져 있는 만큼, 구체적인 설명은 생략한다. 예시적으로, 알킬화 반응 온도는 예를 들면 약 -100 내지 -30℃(구체적으로 약 -80 내지 -50℃) 범위, 또한 할로젠화 반응 온도는, 예를 들면 약 -10 내지 20℃(구체적으로 약 -5 내지 5℃) 범위 내에서 조절 가능하다. 다만, 이러한 반응 조건은 예시적인 것으로 이해될 수 있다.

[0077] 후속적으로, 합성된 할로젠화-알킬벤조티오펜(구체적으로 3-브로모-2-메틸벤조티오펜)은 붕소 화합물, 예를 들면 트리알킬보레이트, 구체적으로 트리메틸 보레이트, 트리에틸 보레이트, 트리프로필 보레이트, 트리이소프로필보레이트, 트리부틸보레이트, 이의 조합 등을 이용한 보론화(보레인화) 반응을 수행함으로써 붕소를 함유하는 형태로 합성할 수 있다. 이러한 생성물로서 4,4,5,5-테트라메틸-2-(2-메틸벤조티오펜-3-일)-1,3,2-디옥사보로레인을 예시할 수 있다. 또한, 반응은 강염기, 예를 들면 RLi(R은 탄소수 1 내지 12의 알킬 또는 탄소수 6-12의 아릴기임)와 같은 유기리튬 및 칼륨 3급-부톡사이드 또는 칼륨 3급-펜톡사이드 등과 같은 칼륨 알콕사이드의 조합물일 수 있다. 이때, 유기리튬의 예로서 n-부틸리튬을 들 수 있다. 또한, 보론화 반응은 유기 용매 내에서 수행될 수 있는 바, 이러한 용매로서 디에틸 에테르, THF, 2-메틸테트라하이드로퓨란, MTBE, 디메톡시에탄 등을 예시할 수 있으며, 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 보론화 반응 온도는 예를 들면 약 -100 내지 -30℃(구체적으로 약 -80 내지 -50℃) 범위 내에서 조절 가능하다.

[0078] 그 다음, 팔라듐 촉매의 존재 하에서 스즈키 커플링 반응을 수행하여 하기 화학식 6으로 표시되는 광 변색성 화합물(이하에서, "BTT"라 함)로 전환시킬 수 있다.

[0079] [화학식 6]



[0080]

[0081] 스즈키 커플링 반응은 전형적으로 팔라듐 촉매 및 염기의 존재 하에서 수행될 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 팔라듐 촉매는, 예를 들면 팔라듐(II) 아세테이트, 활성탄 상에 담지된 팔라듐, 디클로로[1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]팔라듐(II) 또는 포스핀 리간드 함유 팔라듐 착물 등일 수 있는 바, 보다 구체적으로 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 등을 예시할 수 있다. 또한, 커플링 반응 시 첨가되는 염기는, 예를 들면 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산세슘, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨과 같은 무기 염기, 또는 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민 등과 같은 3차 아민일 수 있다. 또한, 스즈키 커플링 반응은 비활성 분위기(예를 들면, 질소 분위기, 아르곤 분위기 등) 하에서 수행되는 것이 유리할 수 있고, 전술한 바와 같이 용매의 존재 하에서 수행될 수 있다.

[0082] 주목할 점은 화학식 6에 나타난 바와 같이 브릿징 유닛으로 티오펜을 형성하기 위하여, 커플링 반응 시 2,3-디브로모티오펜 등과 같은 디할로젠티오펜 화합물을 첨가하는 바, 단일 디아릴에텐 화합물의 분자 구조 중 브릿징 유닛 및 가지 성분 모두에 황 원소를 함유하고 있고, 후속 산화 반응에서 특정 황 원소만을 산화시키는 점에서 종래 기술과 구별된다.

[0083] 또한, 반응식 2를 참조하면, BTT 화합물은 화학식 1 내지 4로 표시되는 광 변색성 디아릴에텐계 화합물의 합성을 위한 사실상의 출발물질로 기능할 수 있다.

[0084] 이와 관련하여, 화학식 1에 따른 화합물(BTT04)는 상술한 BTT 화합물에 대한 선택적 산화 반응을 통하여 가지 성분인 2개의 벤조티오펜 내 황 원소를 설펜으로 전환시킴으로써 제조될 수 있다.

[0085] 화학식 2에 따른 화합물(MeBTT04)의 경우, BTT 화합물의 알파-위치에서 메틸화 반응을 수행한 후에 전술한 선택적 산화 반응을 통하여 제조할 수 있다.

[0086] 화학식 3에 따른 화합물(PhBTT04)의 경우, 앞선 스즈키 커플링 반응에 의하여 생성된 BTT를 할로젠화한 다음, 이에 유기붕소 화합물(구체적으로 페닐붕소산)을 팔라듐 촉매의 존재 하에서 커플링 반응시켜 페닐기가 브릿징

유닛에 부착되어 있는 BTt 화합물을 합성할 수 있다. 이후, 전술한 바와 같이 선택적 산화 반응이 수행될 수 있다.

[0087] 화학식 4에 따른 화합물(BzBTtO4)을 제조하기 위하여, BTt 화합물의 브릿징 유닛인 티오펜의 알파-위치에 대하여 프리델-크래프트 아실화 반응을 수행할 수 있는 바, 이때 반응물로서 벤조일 할라이드(구체적으로 벤조일 클로라이드)를 사용할 수 있다. 그 결과, 브릿징 유닛이 벤조일기로 치환된 BTt 화합물을 수득할 수 있고, 후속적으로 선택적 산화 반응이 수행될 수 있다.

[0088] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

# [0089] 실시예

[0090] 본 실시예에서 사용된 물질 및 장치는 하기와 같다.

[0091] 사용된 물질은 Sigma-Aldrich, TCI, Acros, Alfa aesar 등의 제품을 사용하였다. 반응 용매로 헥산, THF, 메틸렌클로라이드 등을 사용하였으며, SK chemical사 및 Samchun사 등의 제품을 사용하였다.

[0092] 합성 반응의 진행도의 확인을 위한 TLC(Thin Layer Chromatography)는 Merck KGaA, 64271 Darmstadt를 사용하였고, TLC에 시료를 도입하고 확인은 UV-lamp와 KMnO<sub>4</sub>, PMA 등 발색시약을 이용하였으며, flash column chromatography는 FUJI사의 230~400 mesh silica gel을 사용하였다.

[0093] 합성된 화합물을 분석하기 위한 NMR spectrometer는 Jeol 300MHz FT-NMR을 사용하였다. chemical shift 내부 표준물질은 TMS(tetramethyl silane)를 기준으로  $\delta$ -unit(ppm)로 표시하였고, 데이터는 다음과 같이 표시하였다. chemical shift (multiplicity, coupling constant(Hz), integrated intensity).

[0094] High resolution mass spectrometer는 Jeol JMS-700 Mstation을 이용하였고, UV-Vis spectroscopy는 spectra View 2000(K-MAC, Inc., Korea)와 Shimadzu UV-3100 그리고 Agilent 8453을 이용하였다. photo-luminescence를 측정하기 위해서는 F-4500(Hitachi, LTD. In japan) fluorescence spectro-photometer를 사용하였다.

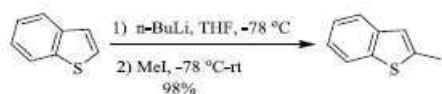
[0095] 광원으로는 1kW Xe Arc lamp(spectra-physics, stratford, CT U.S.A)와 mono-chromator (Newport Stratford, Inc.), Hand-held lamp(254nm, 312nm, 365nm)는 Vilber Lourmat의 VL-120을 사용하였다.

[0096]

## [0097] 2-Methylbenzo[b]thiophene의 합성

[0098] 하기 반응식 3과 같이 반응을 수행하였다.

[0099] [반응식 3]



[0100]

[0101] 상온의 질소 분위기 하에서 benzo[b]thiophene (10 g, 74.51 mmol) 및 THF (120 mL)를 250 mL two-neck round bottom flask에 넣고 교반시켰다. 드라이아이스 및 아세톤을 이용하여 온도를 -78 °C로 낮춘 후, n-BuLi 2.5 M solution in hexane (36 mL, 89.42 mmol)을 넣고 -78 °C에서 40분 동안 교반시킨 다음, iodomethane (5.6 mL, 89.42 mmol)을 첨가하였다. 이후, -78 °C에서 1시간을 반응시킨 후, 온도를 상온으로 올리고 12시간 동안 교반시켰다.

[0102] 12시간이 경과한 후, 물로 반응을 중지시켰고, 물과 메틸렌클로라이드(MC)로 추출하여 유기 층을 분리한 다음 무수 MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 유기층의 수분을 제거한 다음, 필터링하여 얻은 용액을 감압 농축하였다.

[0103] 이와 같이 얻어진 잔사를 flash column chromatography로 분리 정제하여 2-methyl-benzo[b]thiophene(수율 98%)을 수득하였다.

[0104] R<sub>f</sub> : 0.57(hexane).

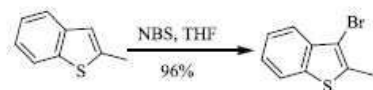
[0105] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  7.72 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar-H), 7.61 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar-H), 7.29-7.16 (m, 2H, Ar-H), 6.93 (s, 1H, Ar-H), 2.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

[0106]  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) :  $\delta$  140.85, 140.35, 139.57, 124.01, 123.28, 122.48, 121.95, 121.52, 16.82.

[0107] 3-Bromo-2-methylbenzo[b]thiophene의 합성

[0108] 하기 반응식 4에 따라 반응을 수행하였다.

[0109] [반응식 4]



[0110]

[0111] 상온의 질소 분위기 하에서 2-methylbenzo[b]thiophene(11.05 g, 74.52 mmol) 및 THF (100 mL)를 250 mL two-neck round bottom flask에 넣고 교반시켰다. 온도를 0 °C로 낮추고 알루미늄 호일을 감싸서 빛을 차단시켰다. 이후, N-bromo succinimide(14.59 g, 81.97 mmol)을 넣고 상온에서 12시간 동안 교반시켰다.

[0112] 12시간이 경과한 후, 물로 반응을 중지시켰고, 소듐 티오설파이트를 넣어 불순물을 제거하였다. 이후, 물 및 에틸아세테이트(EA)로 추출하여 유기 층을 분리한 다음, 무수 MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 유기층의 수분을 제거하고 필터링하여 용액을 감압 농축하였다.

[0113] 이와 같이 얻어진 잔사를 flash column chromatography로 분리 정제하여 3-bromo-2-methylbenzo-[b]thiophene (수율 96%)을 수득하였다.

[0114] R<sub>f</sub> : 0.66(hexane).

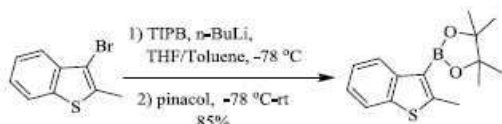
[0115]  $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  7.73-7.69 (m, 2H, Ar-H), 7.44-7.26 (m, 2H, Ar-H), 2.55 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

[0116]  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) :  $\delta$  138.30, 137.03, 135.12, 124.80, 124.65, 122.46, 122.06, 106.51, 15.47.

[0117] 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)-1,3,2-dioxaborolane의 합성

[0118] 하기 반응식 5에 따라 반응을 수행하였다.

[0119] [반응식 5]



[0120]

[0121] 상온의 질소 분위기 하에서 2-메틸벤조티오펜(16.08 g, 70.82 mmol) 및 THF (80 mL)와 톨루엔(20mL)를 250 mL two-neck round bottom flask에 넣고 교반시켰다, 드라이아이스 및 아세톤을 이용하여 온도를 -78 °C로 낮춘 후, n-BuLi 2.5 M solution in hexane (33.98 mL, 84.98 mmol)을 넣고 -78 °C에서 40분 동안 교반시켰다. 그 다음, 트리아이소프로필보레이트(21.17 mL, 92.06 mmol)을 넣은 후 1시간 동안 교반시킨 다음, THF(40 mL) 및 톨루엔(10 mL)의 혼합 용액에 용해시킨 pinacol (11.71 g, 99.14 mmol)을 넣고 -78 °C에서 2시간 교반시켰다. 이후, 온도를 상온으로 올리고 12시간 동안 교반시켰다.

[0122] 12시간 경과 후, 물로 반응을 중지시켰고, 물과 메틸렌클로라이드(MC)로 추출하여 유기 층을 분리한 후에 무수 MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 유기층의 수분을 제거하고, 필터링하여 용액을 감압 농축하였다.

[0123] 이와 같이 얻어진 잔사를 flash column chromatography로 분리 정제하여 4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)-1,3,2-dioxaborolane (수율 85%)을 수득하였다.

[0124] R<sub>f</sub> : 0.21(hexane).

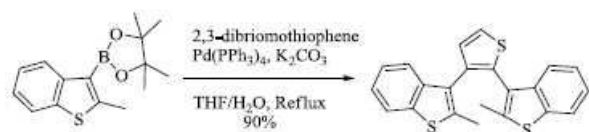
[0125]  $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  8.28 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar-H) 7.74 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar-H), 7.35 (t, 1H, J = 7.3 Hz, Ar-H), 7.21 (t, 1H, J = 7.4, Hz Ar-H), 2.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) 1.38 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

[0126]  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) :  $\delta$  155.02, 144.63, 139.36, 124.75, 124.07, 123.26, 121.21, 24.93, 24.76, 16.69.

[0127] 3,3'-(Thiophene-2,3-diyl)bis(2-methylbenzo[b]thiophene) (BTT)의 합성

[0128] 하기 반응식 6에 따라 반응을 수행하였다.

[0129] [반응식 6]



[0130]

[0131] 상온의 질소 분위기 하에서 4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)-1,3,2-dioxaborolane (12.86 g, 46.91 mmol) 및 2,3-디브로모티오펜을 THF (200 mL)와 함께 500 mL two-neck round bottom flask에 넣고 교반시켜 용해시킨 후, 물에 포화된 K2CO3(100 mL)를 첨가하였었다. 10분 동안 질소 가스로 버블링시킨 후, 온도를 90 °C로 올렸다.

[0132] 이후, 테트라키스(트리페닐 포스핀)팔라듐 (3.79 g, 3.283 mmol)을 투입하였고, 48시간 동안 가열하여 환류시켰다.

[0133] 48시간 경과 후, 온도를 상온으로 낮춘 후 물로 반응을 중지시켰고, 물 및 메틸렌클로라이드(MC)로 추출하여 유기 층을 분리한 후에 무수 MgSO4를 이용하여 유기층의 수분을 제거하였고 필터링하여 용액을 감압 농축하였다.

[0134] 이와 같이 얻어진 잔사를 flash column chromatography로 분리 정제하여 3,3'-(thiophene-2,3-diyl)bis(2-methylbenzo[b]thiophene) (수율 90%)을 수득하였다.

[0135] Rf : 0.26(hexane).

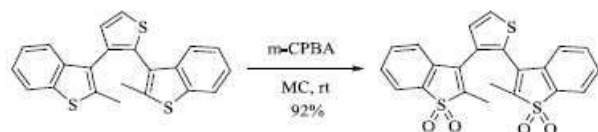
[0136] <sup>1</sup>H NMR (CDCl3, 300 MHz) : δ 7.86-7.60 (m, 4H, Ar-H), 7.36-7.29 (m, 4H, Ar-H), 7.16-6.98 (m, 2H, Ar-H) 2.38 (s, 1H, CH3), 2.24 (s, 1H, CH3), 1.79(s, 4H, CH3). (parallel 및 anti-parallel의 2가지 rotational isomer 1:2 혼합물)

[0137] <sup>13</sup>C NMR (CDCl3, 75MHz) : δ 140.15, 140.07, 139.66, 137.97, 137.69, 134.39, 130.30, 129.91, 125.69, 125.31, 124.31, 124.13, 123.81, 123.60, 122.41, 122.23, 121.87, 14.83, 14.74.

[0138] BTT04의 제조

[0139] 하기 반응식 7에 따라 반응을 수행하였다.

[0140] [반응식 7]



[0141]

[0142] 상온 조건 하에서, 3,3'-(Thiophene-2,3-diyl)bis(2-methylbenzo[b]thiophene) (BTT) (0.3 g, 0.97 mmol) 및 MC (40 mL)를 함께 100 mL two-neck round bottom flask에 넣고 교반시킨 후 m-CPBA (1.67g, 9.70 mmol)을 투입하였으며, 상온에서 12시간 동안 교반시켰다.

[0143] 12시간이 경과한 후 물과 소듐 바이설페이트, 소듐 바이카보네이트, 소듐 티오설페이트를 첨가하여 반응을 중지시켰다. 물과 메틸렌클로라이드로 추출하여 유기 층을 분리한 다음 무수 MgSO4를 이용하여 유기층의 수분을 제거하고 필터링하여 용액을 감압 농축하였다.

[0144] 이와 같이 얻어진 잔사를 헥산과 에틸아세테이트(EA)로 재결정하여 분리 정제함으로써 BTT04 (수율 92%)를 수득하였다.

[0145] Rf : 0.26(hexane:EA=2:1).

[0146] <sup>1</sup>H NMR (CDCl3, 300 MHz) : δ 7.82-7.30 (m, 10H, Ar-H), 2.17-1.89 (m, 6H).

[0147]  $^{13}\text{C}$  NMR (CDC13, 75MHz) :  $\delta$  136.01, 133.49, 132.20, 131.42, 130.38, 129.89, 129.75, 129.39, 129.24, 122.79, 121.87, 121.81, 8.37, 8.09.

[0148] HRMS (EI+):  $m/z$  calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_3$ : 440.0211; found: 440.0211.

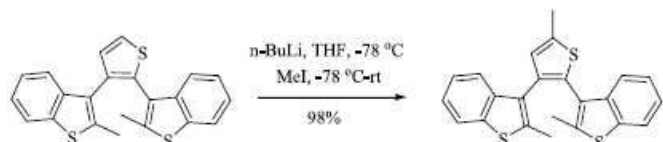
[0149] Anal. Calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_3$ : C, 59.98; H, 3.66. Found: C, 59.68; H, 3.67.

[0150] MeBTT04의 제조

[0151] - MeBTT의 합성

[0152] 하기 반응식 8에 따라 반응을 수행하였다.

[0153] [반응식 8]



[0154]

[0155] 상온의 질소 분위기 하에서 3,3'-(thiophene-2,3-diyl)bis(2-methylbenzo[b]thiophene) (1 g, 2.66 mmol) 및 THF (50 mL)를 함께 100 mL two-neck round bottom flask에 넣고 교반시켜 용해시킨 후, 온도를  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 낮춘 후, n-BuLi 2.5 M solution in hexane (1.59 mL, 3.98 mmol)을 넣고  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 교반시켰다. 그 다음,  $\text{CH}_3\text{I}$  (0.33 mL, 5.30 mmol)을 넣고 상온에서 12시간 동안 교반시켰다.

[0156] 12시간이 경과한 후, 물로 반응을 중지시키고 물과 메틸렌클로라이드로 추출하여 유기 층을 분리한 다음 무수  $\text{MgSO}_4$ 를 이용하여 유기층의 수분을 제거하였고, 필터링하여 용액을 감압 농축하였다.

[0157] 이와 같이 얻어진 잔사를 flash column chromatography로 분리 정제하여 MeBTT (수율 98%)을 수득하였다.

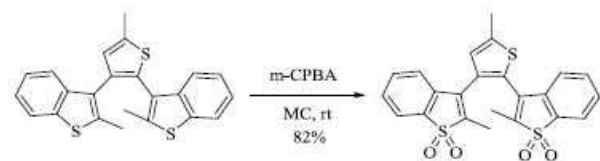
[0158]  $R_f$  : 0.29(hexane).

[0159]  $^1\text{H}$  NMR (CDC13, 300 MHz) :  $\delta$  7.84-7.56 (m, 4H, Ar-H), 7.42-7.31 (m, 4H, Ar-H), 2.62 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.38 (s, 1H,  $\text{CH}_3$ ), 2.24 (s, 1H,  $\text{CH}_3$ ), 1.79(s, 4H,  $\text{CH}_3$ ). (parallel 및 anti-parallel의 2가지 rotational isomer 1:2 혼합물)

[0160] - MeBTT04의 합성

[0161] 하기 반응식 9에 따라 반응을 수행하였다.

[0162] [반응식 9]



[0163]

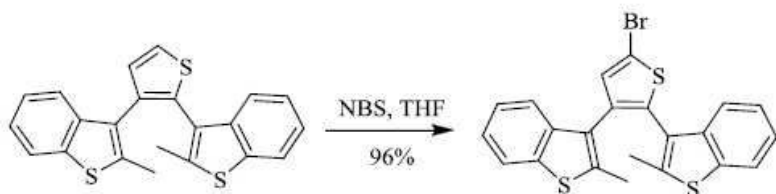
[0164] 상온 분위기 하에서 MeBTT (0.3 g, 0.77 mmol) 및 메틸렌클로라이드(40 mL)를 함께 100 mL two-neck round bottom flask에 넣고 교반시킨 후 m-CPBA (1.33g, 7.70 mmol)을 첨가하였으며, 상온에서 12시간 동안 교반시켰다.

[0165] 12시간이 경과한 후, 물과 소듐 바이설파이트, 소듐 바이카보네이트, 소듐 티오설파이트를 첨가하여 반응을 중지시켰다. 물과 메틸렌클로라이드로 추출하여 유기 층을 분리한 다음 무수  $\text{MgSO}_4$ 를 이용하여 유기층의 수분을 제거하였고, 필터링하여 용액을 감압 농축하였다.

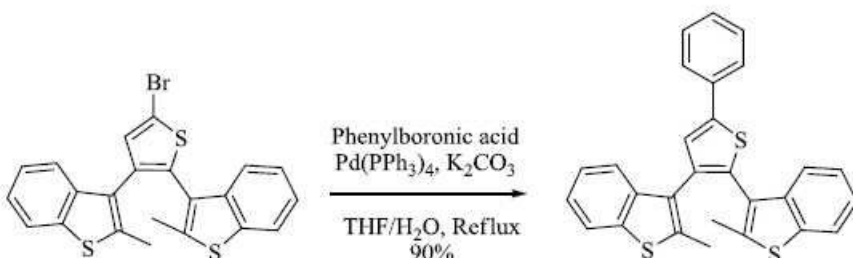
[0166] 이와 같이 얻어진 잔사를 헥산과 에틸아세테이트(EA)로 재결정하여 분리 정제함으로써 MeBTT04 (수율 82%)을 수득하였다.

[0167]  $R_f$  : 0.30(hexane:EA=2:1).

- [0168]  $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  7.75-6.95 (m, 9H, Ar-H), 2.66 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.17-1.89 (m, 6H).
- [0169]  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) :  $\delta$  144.29, 136.05, 133.37, 132.29, 131.34, 129.79, 129.66, 127.19, 122.87, 121.79, 121.76, 113.08, 15.56, 8.37, 8.09.
- [0170] HRMS (EI<sup>+</sup>): m/z calcd for C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>: 454.0367; found: 454.0368.
- [0171] Anal. Calcd for C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>: C, 60.77; H, 3.99. Found: C, 60.57; H, 4.48.
- [0172] PhBTT04의 제조
- [0173] - BrBTT의 합성
- [0174] 하기 반응식 10에 따라 반응을 수행하였다.
- [0175] [반응식 10]



- [0176]
- [0177] 상온의 질소 분위기 하에서 3,3'-(Thiophene-2,3-diyl)bis(2-methylbenzo[b]thiophene) (0.9 g, 2.39 mmol) 및 THF (50 mL)를 함께 100 mL two-neck round bottom flask에 넣고 교반시켰다. 이후, N-브로모숙신이미드 (0.47g, 2.63 mmol)을 넣고 상온에서 12시간 동안 교반시켰다.
- [0178] 12시간이 경과한 후, 물로 반응을 중지시켰고 소듐 티오설파이트를 첨가하여 불순물을 제거하였다. 이후, 물과 에틸아세테이트(EA)로 추출하여 유기 층을 분리한 다음 무수 MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 유기층의 수분을 제거하였고, 필터링하여 용액을 감압 농축하였다.
- [0179] 이와 같이 얻어진 잔사를 flash column chromatography로 분리 정제하여 BrBTT (수율 96%)을 수득하였다.
- [0180] R<sub>f</sub> : 0.28(hexane).
- [0181]  $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  7.87-6.90 (m, 9H, Ar-H), 2.38 (s, 1H, CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 1H, CH<sub>3</sub>), 1.79(s, 4H, CH<sub>3</sub>). (parallel 및 anti-parallel의 2가지 rotational isomer 1:2 혼합물)
- [0182] - PhBTT의 합성
- [0183] 하기 반응식 11에 따라 반응을 수행하였다.
- [0184] [반응식 11]



- [0185]
- [0186] 상온의 질소 분위기 하에서 BrBTT (0.2 g, 0.44 mmol) 및 페닐보론산을 THF (20 mL)와 함께 100 mL two-neck round bottom flask에 넣고 교반시켜 용해시켰다. 그 다음, 물에 포화된 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(10 mL)를 첨가하고 10분 동안 질소 가스로 버블링시킨 후, 온도를 90 °C로 올렸다. 이후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0.036 g, 0.031 mmol)을 첨가하고, 24시간 동안 가열하여 환류시켰다.
- [0187] 24시간이 경과한 후에 온도를 상온으로 낮추었고, 이후 물로 반응을 중지시키고 물과 메틸렌클로라이드(MC)로

추출하여 유기 층을 분리한 다음, 무수 MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 유기층의 수분을 제거하고 필터링하여 용액을 감압 농축하였다.

[0188] 이와 같이 얻어진 잔사를 flash column chromatography로 분리 정제하여 PhBTT (수율 90%)를 수득하였다.

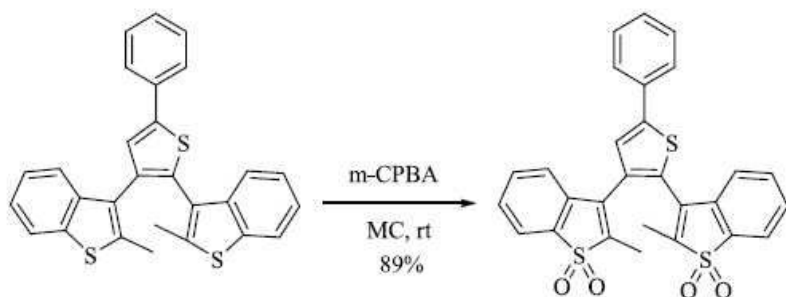
[0189] R<sub>f</sub> : 0.20(hexane).

[0190] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : δ 7.97-7.31 (m, 14H, Ar-H), 2.44 (s, 1H, CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 1H, CH<sub>3</sub>), 1.83(s, 4H, CH<sub>3</sub>). (parallel 및 anti-parallel의 2가지 rotational isomer 1:2 혼합물)

[0191] - PhBTT04의 합성

[0192] 하기 반응식 12에 따라 반응을 수행하였다.

[0193] [반응식 12]



[0194]

[0195] 상온 분위기 하에서 PhBTT (0.1 g, 0.22 mmol) 및 메틸렌클로라이드(40 mL)를 함께 100 mL two-neck round bottom flask에 넣고 교반시킨 후, m-CPBA (2.21g, 2.20 mmol)을 첨가하고 상온에서 12시간 동안 교반시켰다.

[0196] 12시간이 경과한 후, 물과 소듐 바이설파이트, 소듐 바이카보네이트, 소듐 티오설파이트를 첨가하여 반응을 중지시켰다. 물과 메틸렌클로라이드로 추출하여 유기 층을 분리한 다음 무수 MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 유기층의 수분을 제거하고 필터링하여 용액을 감압 농축하였다.

[0197] 이와 같이 얻어진 잔사를 헥산과 에틸아세테이트(EA)로 재결정하여 분리 정제하여 PhBTT04 (수율 89%)을 수득하였다.

[0198] R<sub>f</sub> : 0.35(hexane:EA=2:1).

[0199] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : δ 7.74-7.25 (m, 14H, Ar-H), 2.20-1.93 (m, 6H).

[0200] <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) : δ 148.35, 136.05, 133.52, 132.36, 132.30, 132.16, 131.86, 129.93, 129.79, 129.41, 129.25, 126.12, 124.46, 122.84,

[0201] 121.90, 121.87, 8.50, 8.18.

[0202] HRMS (EI<sup>+</sup>): m/z calcd for C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>: 515.0524; found: 516.0523.

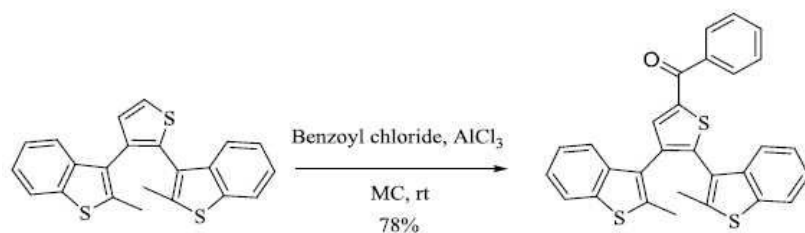
[0203] Anal. Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>: C, 65.09; H, 3.90. Found: C, 64.80; H, 4.05.

[0204] BzBTT04의 제조

[0205] - BzBTT의 합성

[0206] 하기 반응식 13에 따라 반응을 수행하였다.

[0207] [반응식 13]



[0208]

[0209] 상온의 질소 분위기 하에서 BTT (1 g, 2.66 mmol) 및 메틸렌클로라이드(100 mL)를 함께 250 mL two-neck round bottom flask에 넣고 교반시킨 후, 벤조일클로라이드(0.46ml, 3.98 mmol)을 넣고 상온에서 15분 동안 교반시켰다. 15분 경과 후, 알루미늄 클로라이드를 첨가하고 1시간 동안 교반시켰다.

[0210] 1시간이 경과한 후, 물로 반응을 중지시키고 물과 메틸렌클로라이드로 추출하여 유기 층을 분리한 다음, 무수  $\text{MgSO}_4$ 를 이용하여 유기층의 수분을 제거하고 필터링하여 용액을 감압 농축시켰다.

[0211] 이와 같이 얻어진 잔사를 flash column chromatography로 분리 정제하여 BzBTT (수율 78%)을 수득하였다.

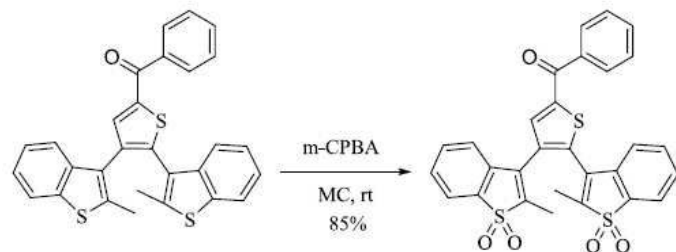
[0212]  $R_f$  : 0.57(Hexane:EA=4:1).

[0213]  $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  8.05-6.98 (m, 14H, Ar-H), 2.57 (s, 1H, CH<sub>3</sub>), 2.41 (s, 1H, CH<sub>3</sub>), 1.81(s, 4H, CH<sub>3</sub>). (parallel 및 anti-parallel의 2가지 rotational isomer 1:2 혼합물)

[0214] - BzBTT04의 합성

[0215] 하기 반응식 14에 따라 반응을 수행하였다.

[0216] [반응식 14]



[0217]

[0218] 상온의 분위기 하에서 BzBTT (0.2 g, 0.42 mmol) 및 메틸렌클로라이드(40 mL)를 함께 100 mL two-neck round bottom flask에 넣고 교반시킨 후, m-CPBA (0.72g, 4.16 mmol)을 첨가하고 상온에서 12시간 동안 교반시켰다.

[0219] 12시간이 경과한 후, 물과 소듐 바이설파이트, 소듐 바이카보네이트, 소듐 티오설파이트를 첨가하여 반응을 중지시켰다. 물과 메틸렌클로라이드로 추출하여 유기 층을 분리한 다음 무수  $\text{MgSO}_4$ 를 이용하여 유기층의 수분을 제거하고 필터링하여 용액을 감압 농축시켰다.

[0220] 이와 같이 얻어진 잔사를 헥산과 에틸아세테이트(EA)로 재결정하여 분리 정제하여 BzBTT04 (수율 85%)을 수득하였다.

[0221]  $R_f$  : 0.22(hexane:EA=2:1).

[0222]  $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :  $\delta$  8.06-7.14 (m, 14H, Ar-H), 2.22-1.91 (m, 6H).

[0223]  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) :  $\delta$  186.88, 146.25, 136.75, 134.91, 133.40, 131.91, 131.67, 130.28, 130.23, 130.02, 129.79, 129.25, 128.94, 127.90, 122.40, 122.17, 122.08, 8.55, 8.25.

[0224] HRMS (EI<sup>+</sup>):  $m/z$  calcd for C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>: 544.0473; found: 544.0472.

[0225] Anal. Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>: C, 63.95; H, 3.70. Found: C, 62.70; H, 3.88.

- [0226] 실시예 2
- [0227] BTT04, MeBTT04, PhBTT04 및 BzBTT04의 광 변색 특성 분석
- [0228] 가. BTT04
- [0229] - BTT04의 UV-Vis 스펙트럼
- [0230] BTT04를 에틸아세테이트 용액에서  $1.0 \times 10^{-5}$  M 농도로 제조하여 개환 이성질체 및 PSS(photo stationary state)에서의 폐환 이성질체의 UV-Vis 흡수 스펙트로스코피를 측정하였다.
- [0231] 측정방법으로는 개환 이성질체에 UV 광선을 조사하여 폐환 이성질체로 전환시킬 경우에는 xenon lamp를 이용하여 312 nm 파장의 빛을 조사하여 PSS(photo stationary state)로 만들어 주고, 반대로 개환 이성질체 상태로 돌아가게 할 경우에는 OHP-VIS lamp를 이용하였다. 투명색을 갖는 개환 이성질체에 UV를 조사하면 노란색으로 변화하는 한편, OHP-VIS lamp를 이용하면 다시 무색으로 돌아갔다. UV 흡수 스펙트럼에서도 10초 간격으로 UV를 조사한 후, 도 1에서 나타난 바와 같이 기존의 개환 이성질체의 흡수 띠( $\lambda_{\max} = 253$  nm) 이외에 새로운 흡수 띠( $\lambda_{\max} = 487$  nm)가 관찰되었다. 또한, BTT04의 coloration-decoloration cycle switching을 관찰하기 위하여 사이클을 10회 반복하여 흡광도를 측정하였다. 그 결과를 도 1에 나타내었다. 상기 도면으로부터 사이클을 반복하여 실험한 경우에도  $\lambda_{\max}$ 에서 흡광도의 변화가 거의 없는 것을 확인하였다.
- [0232] - BTT04의 형광 스펙트럼
- [0233] BTT04를 에틸아세테이트 용액에서  $1.0 \times 10^{-5}$  M 농도로 제조하여 개환 이성질체 및 PSS(photo stationary state)에서의 폐환 이성질체의 PL 스펙트럼을 측정하였다.
- [0234] 측정방법은 UV-Vis-spectra와 동일한 방법으로 진행하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 상기 도면에 따르면, PSS(photo stationary state)에서 UV 최대 흡수 파장인 487 nm에서 여기시켰을 때, 폐환 이성질체는 548 nm에서 강한 형광이 관찰되었다.
- [0235] UV-VIS와 마찬가지로 형광 스위칭을 관찰하기 위하여 coloration-decoloration 사이클을 10회 반복하여 형광을 관찰한 결과를 도 2에 나타내었다. 상기 도면으로부터, 형광세기의 변화가 거의 없는 것을 확인하였다.
- [0236] 나. MeBTT04
- [0237] - MeBTT04의 UV-Vis 스펙트럼
- [0238] MeBTT04를 에틸아세테이트 용액에서  $1.0 \times 10^{-5}$  M 농도로 제조하여 개환 이성질체 및 PSS(photo stationary state)에서의 폐환 이성질체의 UV-Vis 흡수 스펙트로스코피를 측정하였다.
- [0239] 측정방법으로는 개환 이성질체에 UV 광선을 조사하여 폐환 이성질체로 전환시킬 경우에는 xenon lamp를 이용하여 312 nm 파장의 빛을 조사하여 PSS(photo stationary state)로 만들어 주고, 반대로 개환 이성질체 상태로 돌아가게 할 경우에는 OHP-VIS lamp를 이용하였다. 투명색을 갖는 개환 이성질체에 UV를 조사하면 노란색으로 변하고 OHP-VIS lamp를 이용하면 다시 무색으로 돌아갔다. UV 흡수 스펙트럼에서도 10초 간격으로 UV를 조사한 후, 도 3에서 나타난 바와 같이 기존의 개환 이성질체의 흡수 띠( $\lambda_{\max} = 255$  nm) 이외에 새로운 흡수 띠( $\lambda_{\max} = 483$  nm)가 관찰되었다. 또한, MeBTT04의 coloration-decoloration cycle switching을 관찰하기 위하여 사이클을 cycle을 10회 반복하여 흡광도를 측정하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다. 상기 도면으로부터 사이클을 반복하여 실험한 경우에도  $\lambda_{\max}$ 에서 흡광도의 변화가 거의 없는 것을 확인하였다.
- [0240] - MeBTT04의 형광 스펙트럼
- [0241] MeBTT04를 에틸아세테이트 용액에서  $1.0 \times 10^{-5}$  M 농도로 제조하여 개환 이성질체 및 PSS(photo stationary state)에서의 폐환 이성질체의 PL 스펙트럼을 측정하였다.
- [0242] 측정방법은 UV-Vis-spectra와 동일한 방법으로 진행하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0243] 상기 도면에 따르면, PSS(photo stationary state)에서 UV 최대 흡수 파장인 483 nm에서 여기시켰을 때, 폐환 이성질체는 548 nm에서 강한 형광이 관찰되었다

- [0245] UV-VIS와 마찬가지로 형광 스위칭을 관찰하기 위하여 coloration-decoloration 사이클을 10회 반복하여 형광을 관찰한 결과를 도 4에 나타내었다. 상기 도면으로부터, 형광세기의 변화가 거의 없는 것을 확인하였다.
- [0246]
- [0247] 다. PhBTT04
- [0248] - PhBTT04의 UV-Vis 스펙트럼
- [0249] PhBTT04를 에틸아세테이트 용액에서  $1.0 \times 10^{-5}$  M 농도로 제조하여 개환 이성질체 및 PSS(photo stationary state)에서의 폐환 이성질체의 UV-Vis 흡수 스펙트로스코피를 측정하였다.
- [0250] 측정방법으로는 개환 이성질체에 UV 광선을 조사하여 폐환 이성질체로 전환시킬 경우에는 xenon lamp를 이용하여 312 nm 파장의 빛을 조사하여 PSS(photo stationary state)로 만들어 주고, 반대로 개환 이성질체 상태로 돌아가게 할 경우에는 OHP-VIS lamp를 이용하였다. 투명색을 갖는 개환 이성질체에 UV를 조사하면 노란색으로 변하고 OHP-VIS lamp를 이용하면 다시 무색으로 돌아갔다. UV 흡수 스펙트럼에서도 10초 간격으로 UV를 조사한 후, 도 5에서 나타난 바와 같이 기존의 개환 이성질체의 흡수 띠( $\lambda_{\max} = 279$  nm) 이외에 새로운 흡수 띠( $\lambda_{\max} = 502$  nm)가 관찰되었다. 또한, PhBTT04의 coloration-decoloration cycle switching을 관찰하기 위하여 사이클을 cycle을 10회 반복하여 흡광도를 측정하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다. 상기 도면으로부터 사이클을 반복하여 실험한 경우에도  $\lambda_{\max}$ 에서 흡광도의 변화가 거의 없는 것을 확인하였다.
- [0251] - PhBTT04의 형광 스펙트럼
- [0252] PhBTT04를 에틸아세테이트 용액에서  $1.0 \times 10^{-5}$  M 농도로 제조하여 개환 이성질체 및 PSS(photo stationary state)에서의 폐환 이성질체의 PL 스펙트럼을 측정하였다.
- [0253] 측정방법은 UV-Vis-spectra와 동일한 방법으로 진행하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0254] 상기 도면에 따르면, PSS(photo stationary state)에서 UV 최대 흡수 파장인 502 nm에서 여기시켰을 때, 폐환 이성질체는 562 nm에서 강한 형광이 관찰되었다.
- [0255] UV-VIS와 마찬가지로 형광 스위칭을 관찰하기 위하여 coloration-decoloration 사이클을 10회 반복하여 형광을 관찰한 결과를 도 6에 나타내었다. 상기 도면으로부터, 형광세기의 변화가 거의 없는 것을 확인하였다.
- [0256]
- [0257] 라. BzBTT04
- [0258] - BzBTT04의 UV-Vis 스펙트럼
- [0259] BzBTT04를 에틸아세테이트 용액에서  $1.0 \times 10^{-5}$  M 농도로 제조하여 개환 이성질체 및 PSS(photo stationary state)에서의 폐환 이성질체의 UV-Vis 흡수 스펙트로스코피를 측정하였다.
- [0260] 측정방법으로는 개환 이성질체에 UV 광선을 조사하여 폐환 이성질체로 전환시킬 경우에는 xenon lamp를 이용하여 312 nm 파장의 빛을 조사하여 PSS(photo stationary state)로 만들어 주고, 반대로 개환 이성질체 상태로 돌아가게 할 경우에는 OHP-VIS lamp를 이용하였다. 투명색을 갖는 개환 이성질체에 UV를 조사하면 노란색으로 변하고 OHP-VIS lamp를 이용하면 다시 무색으로 돌아갔다. UV 흡수 스펙트럼에서도 10초 간격으로 UV를 조사한 후, 도 7에서 나타난 바와 같이 기존의 개환 이성질체의 흡수 띠( $\lambda_{\max} = 283$  nm) 이외에 새로운 흡수 띠( $\lambda_{\max} = 519$  nm)가 관찰되었다. 또한, BzBTT04의 coloration-decoloration cycle switching을 관찰하기 위하여 사이클을 cycle을 10회 반복하여 흡광도를 측정하였다. 그 결과를 도 7에 나타내었다. 상기 도면으로부터 사이클을 반복하여 실험한 경우에도  $\lambda_{\max}$ 에서 흡광도의 변화가 거의 없는 것을 확인하였다.
- [0261] - BzBTT04의 형광 스펙트럼
- [0262] BzBTT04를 에틸아세테이트 용액에서  $1.0 \times 10^{-5}$  M 농도로 제조하여 개환 이성질체 및 PSS(photo stationary state)에서의 폐환 이성질체의 PL 스펙트럼을 측정하였다.
- [0263] 측정방법은 UV-Vis-spectra와 동일한 방법으로 진행하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다.
- [0264] 상기 도면에 따르면, PSS(photo stationary state)에서 UV 최대 흡수 파장인 519 nm에서 여기시켰을 때, 폐환

이성질체는 546 nm에서 약한 형광이 관찰되었다.

[0265] UV-VIS와 마찬가지로 형광 스위칭을 관찰하기 위하여 coloration-decoloration 사이클을 10회 반복하여 형광을 관찰한 결과를 도 8에 나타내었다. 상기 도면으로부터, 형광세기의 변화가 거의 없는 것을 확인하였다.

[0266] 마. BTT04, MeBTT04, PhBTT04, BzBTT04의 UV&PL 스펙트럼 비교

[0267] - BTT04, MeBTT04, PhBTT04 및 BzBTT04의 UV spectra

[0268] 도 9에 나타난 바와 같이, BTT04 및 MeBTT04의 UV 스펙트럼은 같은 농도에서 서로 유사한 폐환 이성질체의 흡수 파장 (BTT04  $\lambda_{\max}$  = 487 nm, MeBTT04,  $\lambda_{\max}$  = 482nm)을 나타내었고, 폐환 이성질체의 최대 흡수 파장에서의 흡광도 또한 비슷한 경향을 나타내었다.

[0269] 이와 달리 PhBTT04 및 BzBTT04는 폐환 이성질체의 흡수 파장이 각각 502nm 및 519nm로서, 적색 시프트한 경향을 보였다. 폐환 이성질체의 최대 흡수 파장에서의 흡광도는 PhBTT04 및 BzBTT04가 비슷한 경향을 보였으며 BTT04 및 MeBTT04의 흡광도보다 낮은 흡광도를 나타내었다.

[0270] - BTT04, MeBTT04, PhBTT04 및 BzBTT04의 PL 스펙트럼

[0271] 도 10에 나타난 바와 같이, BTT04, MeBTT04 및 PhBTT04는 각각 다른 형광 방출 파장을 나타내었으나(BTT04  $\lambda_{\max}$  = 548nm, MeBTT04,  $\lambda_{\max}$  = 548nm, PhBTT04  $\lambda_{\max}$  = 562nm), 같은 농도에서 비슷한 형광 세기를 나타내었다. 반면, BzBTT04는 다른 치환기에 비하여 형광 세기가 약 10배 정도 낮았다.

[0272]

[0273] 바. BTT04, MeBTT04, PhBTT04 및 BzBTT04의 HPLC 분석

[0274] - HPLC 분석 방법

[0275] BTT04, MeBTT04, PhBTT04, 및 BzBTT04를 에틸아세테이트 용액에서  $1.0 \times 10^{-5}$  M 농도로 제조하여, 역상 컬럼 크로마토그래피를 이용한 HPLC분석을 수행하였다. 고정상으로 C18 column을 이용하였고, 이동상으로 아세토니트릴 및 물을 4:1 로 혼합하여 사용하였으며, 유속은 1.0ml/min으로 설정하였다.

[0276] 측정방법은 UV-Vis 스펙트럼과 같은 방법으로 xenon lamp를 이용하여 312 nm 파장의 빛을 조사하여 PSS(photo stationary state)까지 UV를 조사한 후, 폐환 이성질체에 대한 분석을 수행하였으며, 거꾸로 개환 이성질체 상태로 돌아가게 할 때는 OHP VIS-lamp를 이용하여 decoloration시킨 후 개환 이성질체의 HPLC 분석을 수행하였다.

[0277] 검출 파장은 개환 이성질체와 폐환 이성질체의 isosbestic point 파장을 선택하였다.

[0278]

[0279] - HPLC를 이용한 BTT04, MeBTT04, PhBTT04 및 BzBTT04의 폐환 전환율

[0280] HPLC 분석 결과, 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 기존의 디아릴에텐계 화합물인 BTT에 비하여 선택적 황 산화 반응을 통하여 합성된 BTT04, MeBTT04, PhBTT4 및 BzBTT04가 높은 폐환 전환율을 나타내었다.

표 1

| Compounds | Detection wavelength(nm) | Conversion (%) |
|-----------|--------------------------|----------------|
| BTT       | 258                      | 44             |
| BTT04     | 262                      | 67             |
| MeBTT04   | 260                      | 65             |
| PhBTT04   | 291                      | 83             |
| BzBTT04   | 276                      | 97             |

[0281]

[0282] BTT와 대비하면, BTT04, MeBTT04, PhBTT04 및 BzBTT04는 높은 폐환 전환율을 나타내었고, 특히 PhBTT04 및 BzBTT04는 80% 이상의 전환율을 나타내었다. 또한, BzBTT04의 경우, 100%에 가까운 전환율을 나타내어 우수한 효율을 나타내었다.

[0283]

[0284] 사. 고리화 양자수율 및 개환 양자수율

[0285] 앞서 분석된 UV 스펙트럼 및 HPLC 분석을 기초로 하여, 고리화 양자수율 및 개환 양자수율을 측정하였다. 선택적 항 산화를 통하여 합성된 BTT04 계열은 높은 고리화 양자수율, 그리고 상대적으로 낮은 개환 양자수율을 나타내었는 바, HPLC로 측정된 높은 폐환 전환율에 부합되는 결과로 볼 수 있다.

[0286] 참고적으로, 고리화 양자수율 및 개환 양자수율은 각각 하기 수학적 1 및 2에 의하여 산출되었다.

[0287] [수학적 1]

$$\ln \frac{\text{Abs}(\infty) - \text{Abs}(0)}{\text{Abs}(\infty) - \text{Abs}(t)} = 2.303 \times 10^3 \times I_0 \times \varepsilon_0 \times \phi_{o-c} \frac{C_0}{C_c(\infty)} t$$

[0288]

[0289] [수학적 2]

$$\ln \frac{\text{Abs}(0)}{\text{Abs}(t)} = 2.303 \times 10^3 \times I_0 \times \varepsilon_c \times \phi_{c-o} t$$

[0290]

[0291] Abs(∞)는 photo stationary state에서의 흡광도를 의미하며, Abs(t)는 t초에서의 흡광도이다. I<sub>0</sub>는 조사 광세기(irradiation light intensity)로서 기준 양자수율로 구할 수 있다. ε<sub>0</sub> 및 ε<sub>c</sub>는 각각 폐환 이성질체와 개환 이성질체의 몰 흡광 계수이며, UV 스펙트럼으로부터 구할 수 있다. C<sub>0</sub> 및 C<sub>c</sub>는 각각 개환 이성질체 및 폐환 이성질체의 농도이고, HPLC로 계산된 전환율을 포함한다. φ<sub>o-c</sub> 및 φ<sub>c-o</sub>는 각각 고리화 양자수율 및 개환 양자수율을 나타내며, 모든 인자를 도입한 후에 산출할 수 있다. 산출된 값을 하기 표 2에 나타내었다.

[0292]

표 2

| Compounds | $\phi_{o-c}$ | $\phi_{c-o}$ | Conversion | $\lambda_{max}(nm)/\epsilon(10^3 M^{-1}cm^{-1})$ |            |
|-----------|--------------|--------------|------------|--------------------------------------------------|------------|
|           |              |              |            | Open-ring                                        | Close-ring |
| BTTO4     | 0.10         | 0.041        | 82         | 253/16.2                                         | 487/25.0   |
| MeBTTO4   | 0.11         | 0.014        | 70         | 255/16.3                                         | 482/26.3   |
| PhBTTO4   | 0.63         | 0.024        | 93         | 279/14.1                                         | 502/12.8   |
| BzBTTO4   | 0.67         | 0.028        | 92         | 283/16.8                                         | 519/14.3   |

[0293]

[0294] 상기 표에 따르면, BTTO4 및 MeBTTO4는 약 0.1의 고리화 양자수율을 보였으며, PhBTTO4 및 BzBTTO4는 약 0.6 이상의 고리화 양자수율을 나타내었는 바, BTTO4 및 MeBTTO4 대비 약 6배 증가된 것이다. 개환 양자수율은 약 0.01에서 0.05 사이로 작게 측정되었다.

[0295] 상기 결과로부터, 선택적 황 산화를 거친 BTTO4, MeBTTO4, PhBTTO4, 및 BzBTTO4는 UV 환경에서 개환 이성질체가 폐환 이성질체로의 전환이 보다 용이함을 알 수 있다.

[0296] 아. 형광 양자수율

[0297] 형광 양자수율은 물질이 형광 빛을 방출하는 정도를 나타내는 인자이다. 광 변색 물질은 형광을 나타낼 수 있으며, 형광세기 및 UV 흡광도를 통하여 하기 수학적 식 3과 같이 계산할 수 있다.

[0298] [수학적 식 3]

$$\phi_F = \phi_{ref} \frac{A_{com} Abs_{ref}}{A_{ref} Abs_{com}}$$

[0299]

[0300] 상기 수학적식에서,  $\phi_{ref}$ 는 기준 형광 양자수율을 나타내며,  $A_{com}$ 은 측정하고자 하는 화합물의 PL 스펙트럼의 적분값,  $A_{ref}$ 는 기준 PL 스펙트럼의 적분값을 나타낸다.  $Abs_{com}$ 은 측정하고자 하는 화합물의 최대 흡광도,  $Abs_{ref}$ 는 기준 최대 흡광도이다. 산출 값을 하기 표 3에 나타내었다.

[0301]

표 3

| Compounds | $\lambda_{max}(nm)$ | $\phi_F$ |
|-----------|---------------------|----------|
| BTTO4     | 548                 | 0.031    |
| MeBTTO4   | 548                 | 0.025    |
| PhBTTO4   | 562                 | 0.036    |
| BzBTTO4   | 546                 | 0.006    |

[0302]

[0303]

[0304] 상기 표에 따르면, BTT04, MeBTT04 및 PhBTT04는 약 0.03의 형광 양자수율을 가지나, BzBTT04에서는 0.006으로 측정되어 약 6배 낮은 수준이었던 바, 발광체로서의 효율은 좋지 못하였다.

[0305] 상술한 결과를 고려하면, 실시예에서 합성된 BTT04, MeBTT04, PhBTT04 및 BzBTT04는 디아릴에텐계 BTT로 시작하여 BTT 내 벤조티오펜에 함유된 황 원소에 대한 선택적 산화 반응으로 합성하였다.

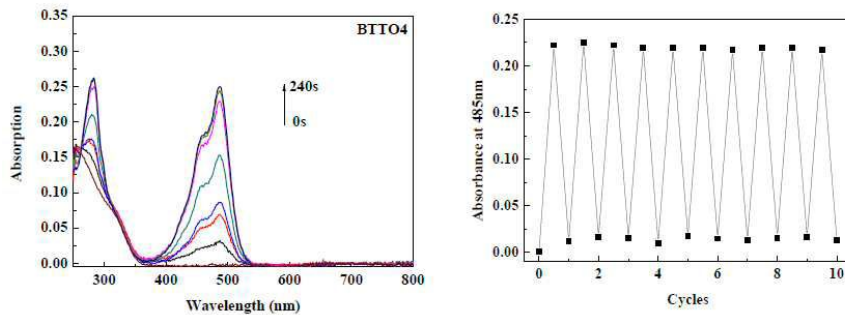
[0306] 분석 결과, 높은 고리화 양자수율을 나타내었다. 다만, 상대적으로 낮은 개환 양자수율을 나타내었다. 특히, 고리화에 대한 감응이 양호하였다. 자외선에 높은 감응도, 선택적인 메커니즘 설계, 및 높은 내피로도를 통하여 향후 스마트 윈도우, 스마트 썬 루프 등으로의 적용 가능성을 제공할 것으로 판단된다.

[0307] 또한, 선택적 황 산화를 통하여 합성된 BTT04, MeBTT04, PhBTT04 및 BzBTT04는 312nm의 자외선 하에 약한 형광을 나타내거나, 자외선에 좋은 감응성을 나타내기 때문에 자외선 형광 센서로의 적용 가능성이 높다.

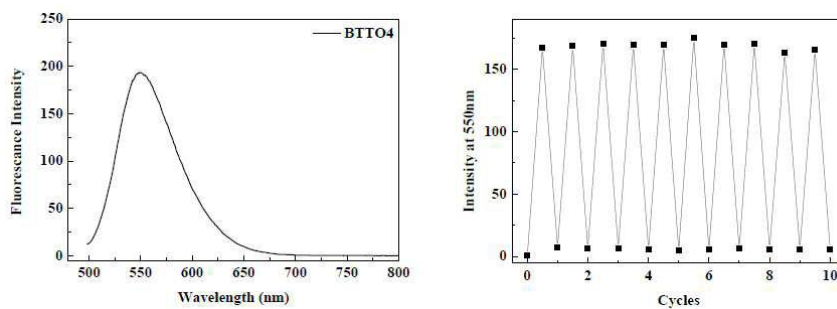
[0308] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

## 도면

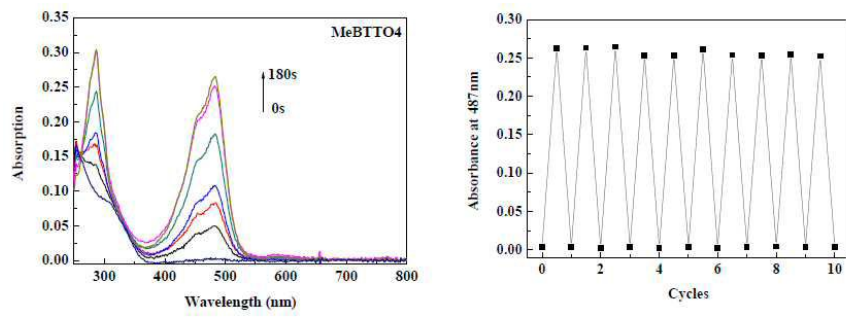
### 도면1



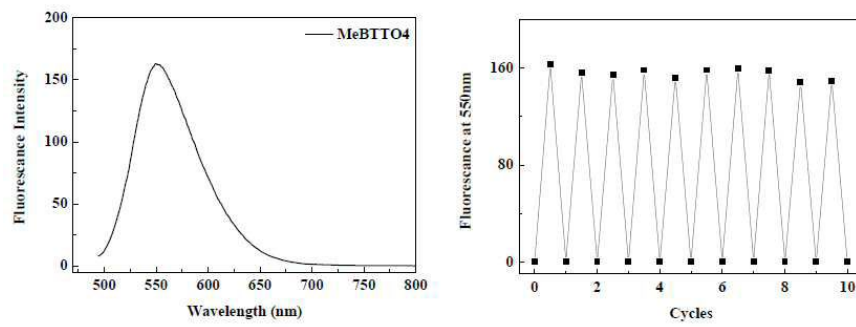
### 도면2



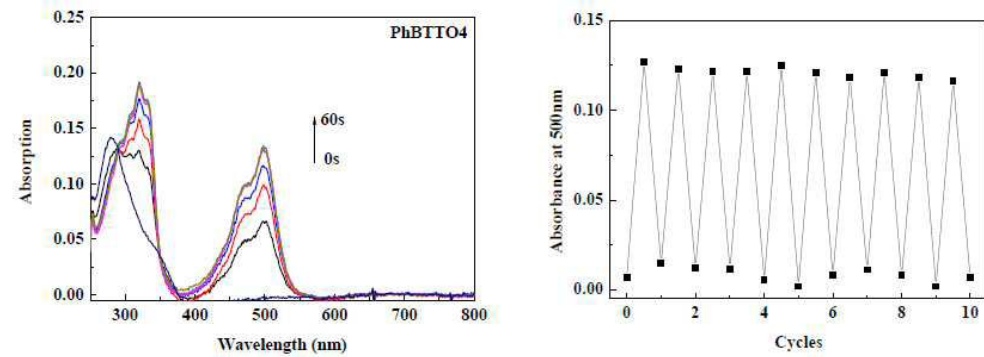
도면3



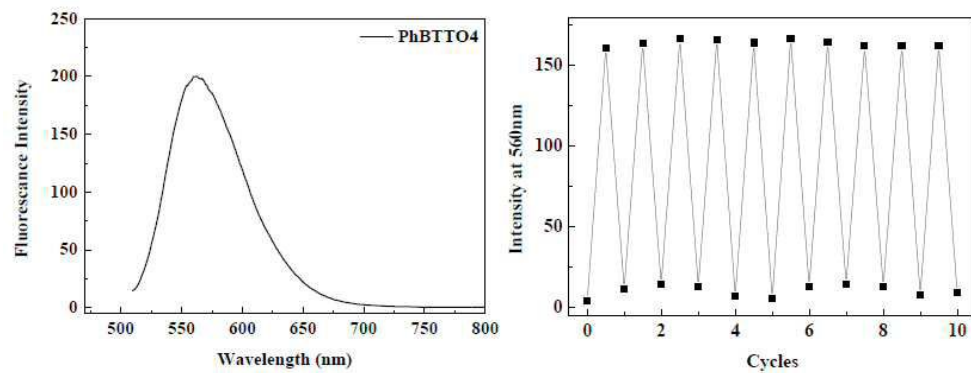
도면4



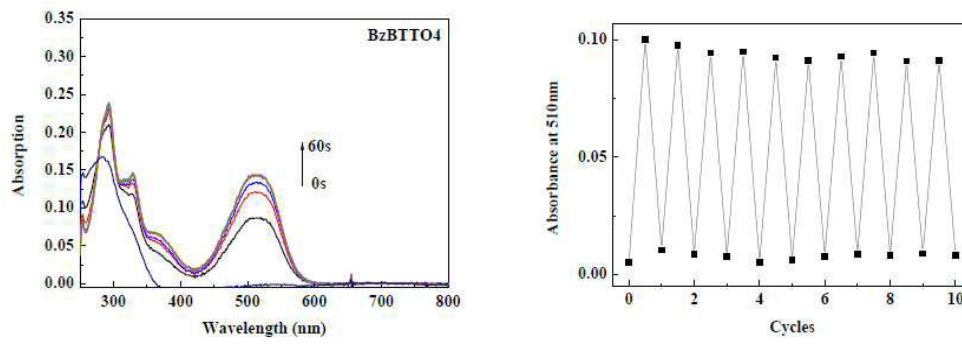
도면5



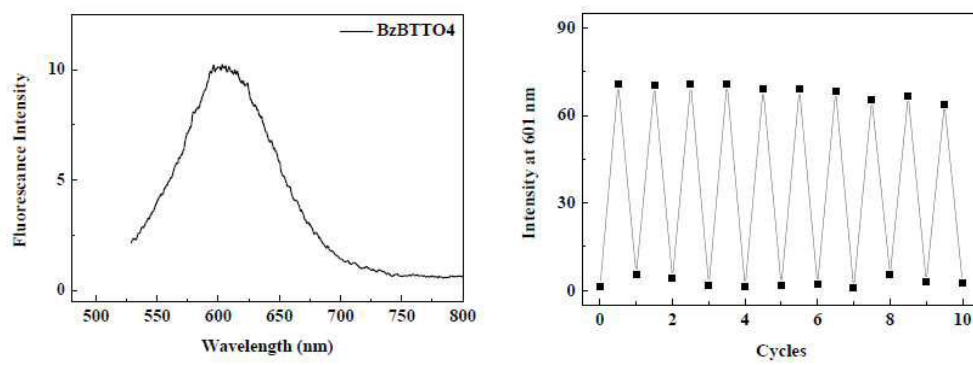
도면6



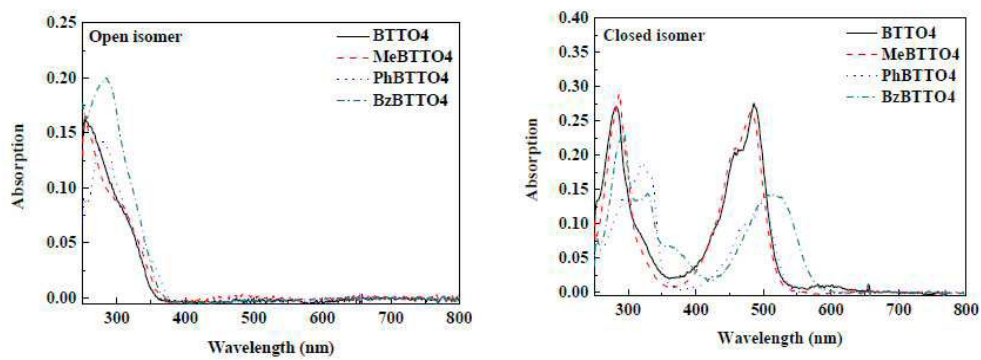
도면7



도면8



도면9



도면10

