



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0068955
(43) 공개일자 2025년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 403/14 (2006.01) C09B 57/00 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) G01N 31/22 (2006.01)
G01N 33/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 403/14 (2013.01)
C09B 57/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0155095
(22) 출원일자 2023년11월10일
심사청구일자 2023년11월10일

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

전체 청구항 수 : 총 11 항

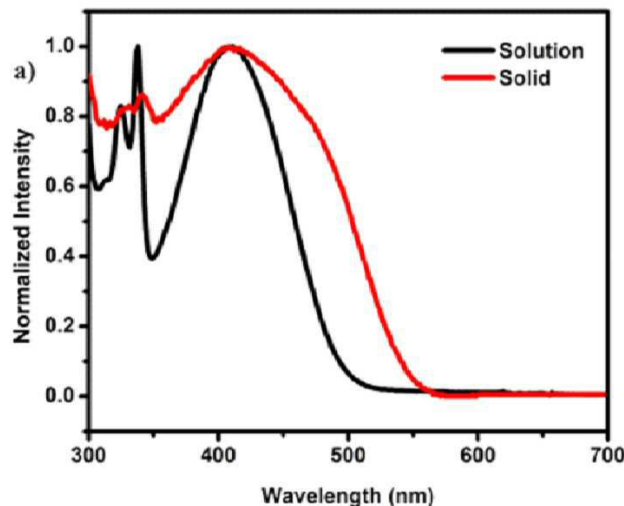
(54) 발명의 명칭 신규 유기 화합물, 이를 포함하는 형광 염료 조성물 및 상기 형광 염료 조성물을 포함하는 휘발성 유기 화합물의 검출용 센서

(57) 요약

본 발명은 신규 유기 화합물, 이를 포함하는 형광 염료 조성물 및 상기 형광 염료 조성물을 포함하는 휘발성 유기 화합물의 검출용 센서에 관한 것으로, 신규 유기 화합물은 용매 변색, 고체 상태에서 분쇄, 증기 노출, 고체 기계 변색 특성을 나타내는 형광 염료 조성물에 관한 것이다.

또한, 신규 형광 염료 조성물은, 우수한 열 안정성으로 인해, 백색 LED 생산에 적용될 수 있을 뿐 아니라, 다양한 생활 환경에서 독성 VOC의 식별이 가능한 센서로 제공될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2022.01)

G01N 31/22 (2013.01)

G01N 33/0047 (2024.05)

C09K 2211/1029 (2013.01)

C09K 2211/1059 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415185479
과제번호	20021893
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	고휘도 고시인성 특성을 가지는 Formaldehyde free type 200nm 이하급 형광안료 조
성물 및 응용제품 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2022.07.01 ~ 2025.12.31

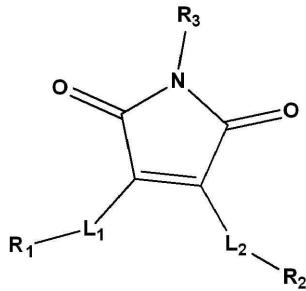
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



여기서,

L_1 및 L_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

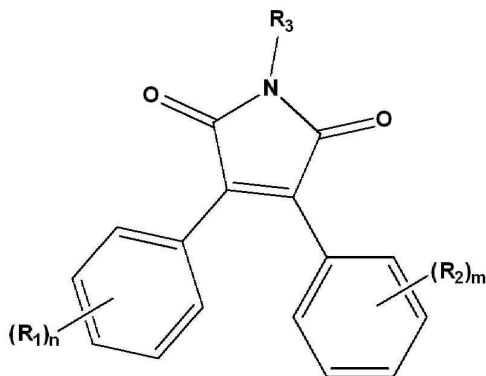
R_1 내지 R_3 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 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,

R_1 내지 R_3 는 제1항에서 정의한 바와 같고,

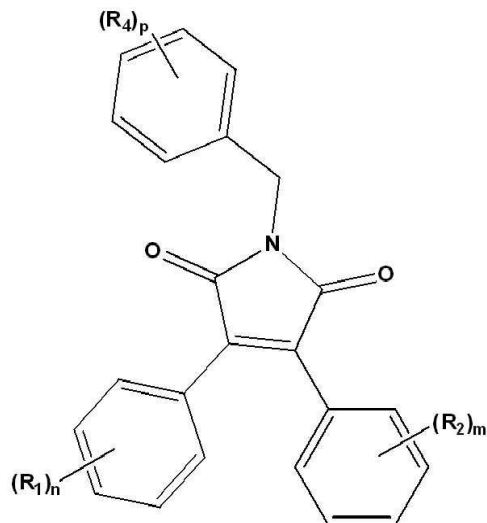
n 및 m 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

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

[화학식 3]



여기서,

n , m , R_1 및 R_2 는 제2항에서 정의한 바와 같고,

p 는 1 내지 5의 정수이며,

R_4 는 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 헤테로아릴아미노기, 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 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 R_1 및 R_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기인 화합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는

형광 염료 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

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

형광 염료 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 형광 염료 조성물은 물/DMF의 혼합 용액에서 물의 비율이 증가함에 따라 분자 응집체를 형성하여, 응집에 의한 방출 특성을 나타내는

형광 염료 조성물.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 형광 염료 조성물은 고체 상태에서 분쇄에 의해 변색되며, 증기 노출에 의해 고체 상태의 원래 색상으로 다시 변색되는

형광 염료 조성물.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 형광 염료 조성물은 증기 변색 특성 및 우수한 열 안정성을 나타내는

형광 염료 조성물.

청구항 11

제6항에 따른 형광 염료 조성물을 포함하는

휘발성 유기 화합물의 검출용 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규 유기 화합물, 이를 포함하는 형광 염료 조성물 및 상기 형광 염료 조성물을 포함하는 휘발성 유기 화합물의 검출용 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 21세기는 인구의 급증과 산업 성장에 의한 인위적인 영향으로 인해 환경오염이 일어나고 있으며, 인류는 환경이 오염되고 있는 점을 인지함과 동시에 환경적 요인으로 인한 건강에도 관심이 증가하고 21세기는 인구의 급증과 산업 성장에 의한 인위적인 영향으로 인해 환경오염이 일어나고 있으며, 인류는 환경이 오염되고 있는 점을 인지함과 동시에 환경적 요인으로 인한 건강에도 관심이 증가하고 있는 추세이다.

[0003] 크게 수질, 토양, 대기 및 음식물 등의 환경오염으로 인해 질병이 유도되고 있으며, 이러한 오염원은 이온 크로마토그래피, 고속액체 크로마토 그래피, 액체 크로마토그래피-질량분석법 등으로 검출하는 방법이 사용되고 있으나, 상기 방법들은 측정 대상 물질에 따라 전처리 과정이 상이하며, 정밀분석에 실험실용 고가의 대형 장비가

사용되고, 분석에 전문가가 필요하기 때문에 현장에서 직접 데이터를 확보하기에는 어려운 실정이다.

[0004] 특히, 환경 유독물질 요소 중 하나인 휘발성 유기 화합물(Volatile Organic Compounds; VOC)은 비점이 낮아서 대기중으로 쉽게 증발되는 액체 또는 기체상 유기화합물을 총칭으로써, 산업체에서 많이 사용하는 용매, 화학 및 제약공장, 플라스틱 건조공정, 새집 증후군 등 생활 주변에서 주로 배출되는 것으로 알려져 있다.

[0005] 휘발성 유기 화합물이 인체에 미치는 영향으로는 호흡기자극, 발암성, 심장과 간장, 위장 신경계 등의 이상 유발과 중추 신경의 이상을 유발하며, 휘발성 유기 화합물에 노출되었을 때 피로, 두통, 졸음, 현기증, 심장의 부정맥을 일 으킨다고 보고되었다.

[0006] 상기와 같은 휘발성 유기 화합물의 유무를 실시간으로 모니터링할 수 있는 신규한 형광 물질에 대한 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) KR 10-2021-0050300 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 신규 유기 화합물, 이를 포함하는 형광 염료 조성물 및 상기 형광 염료 조성물을 포함하는 휘발성 유기 화합물의 검출용 센서에 관한 것이다.

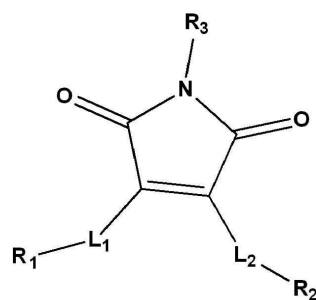
[0009] 본 발명의 신규 유기 화합물은 용매 변색, 고체 상태에서 분쇄, 증기 노출, 고체 기계 변색 특성을 나타내는 형광 염료 조성물로 제공될 수 있다.

[0010] 본 발명의 신규 형광 염료 조성물은, 우수한 열 안정성으로 인해, 백색 LED 생산에 적용될 수 있을 뿐 아니라, 다양한 생활 환경에서 독성 VOC의 식별이 가능한 센서로 제공될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 여기서,

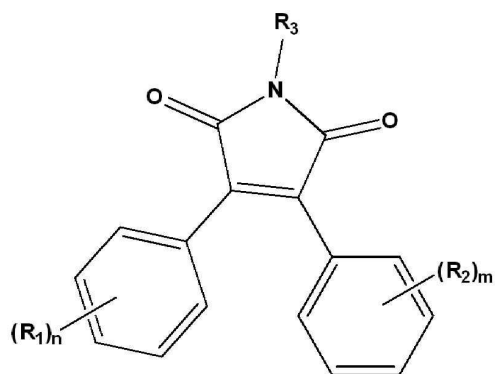
[0015] L_1 및 L_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0016] R_1 내지 R_3 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 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 비치환

된 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.

[0017] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0018] [화학식 2]



[0019]

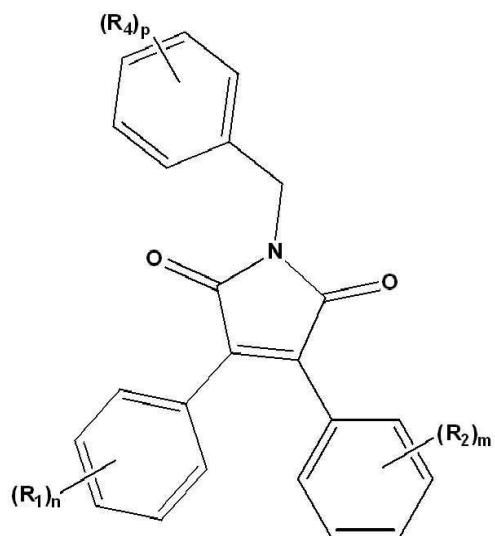
[0020] 여기서,

[0021] R₁ 내지 R₃는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[0022] n 및 m은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수이다.

[0023] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0024] [화학식 3]



[0025]

[0026] 여기서,

[0027] n, m, R₁ 및 R₂는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

[0028] p는 1 내지 5의 정수이며,

[0029] R₄는 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 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.

- [0030] 상기 R₄는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기일 수 있다.
- [0031] 상기 R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 형광 염료 조성물은 상기 화합물을 포함할 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 형광 염료 조성물은 용매의 극성이 증가됨에 따라 적색 편이 방출을 나타낼 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 형광 염료 조성물은 물/DMF의 혼합 용액에서 물의 비율이 증가함에 따라 분자 응집체를 형성하여, 응집에 의한 방출 특성을 나타낼 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 형광 염료 조성물은 고체 상태에서 분쇄에 의해 변색되며, 증기 노출에 의해 고체 상태의 원래 색상으로 다시 변색될 수 있다.
- [0036] 상기 형광 염료 조성물은 증기 변색 특성 및 우수한 열 안정성을 나타낼 수 있다.
- [0037] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 휘발성 유기 화합물의 검출용 센서는 상기 형광 염료 조성물을 포함할 수 있다.
- [0038] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.
- [0039] 본 발명에서 “할로젠기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.
- [0040] 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.
- [0041] 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.
- [0042] 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.
- [0043] 본 발명에서 “아릴”은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴, 플루오닐, 다이메틸플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0044] 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 피리디닐, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinoly), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazoly)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0045] 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.

- [0046] 본 발명에서 “�테로아릴알킬기”는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.
- [0047] 본 발명에서 “축합고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.
- [0048] 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.
- [0049] 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.
- [0050] 본 발명에서 치환기는 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

발명의 효과

- [0051] 본 발명의 신규 유기 화합물은 용매 변색, 고체 상태에서 분쇄, 증기 노출, 고체 기계 변색 특성을 나타내는 형광 염료 조성물에 관한 것이다.
- [0052] 또한, 상기 신규 형광 염료 조성물은, 우수한 열 안정성으로 인해, 백색 LED 생산에 적용될 수 있을 뿐 아니라, 다양한 생활 환경에서 독성 VOC의 식별이 가능한 센서로 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0053] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 용액 및 고체 상태에서의 흡수 스펙트럼에 관한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 용액 및 고체 상태에서의 방출 스펙트럼에 대한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 용액 상태에서의 사진 및 UV-Vis 흡광도에 대한 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 365nm UV 토치의 용액 사진 및 다양한 용매에서의 표준화된 방출 스펙트럼에 관한 것이다.
- 도 5은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 ET(30) 대 Dimroth-Reichardt 극성 매개변수에 대한 그래프로, 흡수 및 방출 파장에 대한 것이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 ET(30) 대 Dimroth-Reichardt 극성 매개변수에 대한 그래프로, 스토크스 이동에 대한 것이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 365nm UV 램프에서 DAM의 방출에 관한 것이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 다양한 물 비율($\lambda_{ex}=420nm$)을 갖는 DMF/물 혼합물에서 PL 방출 스펙트럼에 관한 것이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 용액 상태에 대한 사진이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 다양한 물 비율을 갖는 DMF/물 혼합물에서 화합물 DAM의 흡광도 스펙트럼에 관한 것이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 물 비율(Vol %) 대 λ_{max} 에 대한 그래프이다.
- 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 일광 하에서 다양한 처리를 거친 상기 화합물의 고체 상태에서의 이미지 및 디에틸 에테르를 이용한 분쇄 및 혼증과 같은 다양한 외부 처리한 후의 흡수 스펙트럼에 관한

것이다.

도 13는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 365 nm UV 광 하에서 다양한 처리를 수행한 디지털 이미지이며, 디에틸 에테르를 이용한 분쇄 및 혼증과 같은 다양한 외부 처리를 통한 상기 화합물의 방출 스펙트럼, 분쇄/발연 주기에 따른 가역적 전환 횟수 및 상기 화합물의 원시 결정, 분쇄 및 디에틸 에테르 증기 처리 후의 분말에 대한 XRD 패턴이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 다양한 정수압(0-16Mpa)에서의 이미지 및 방출 스펙트럼이다.

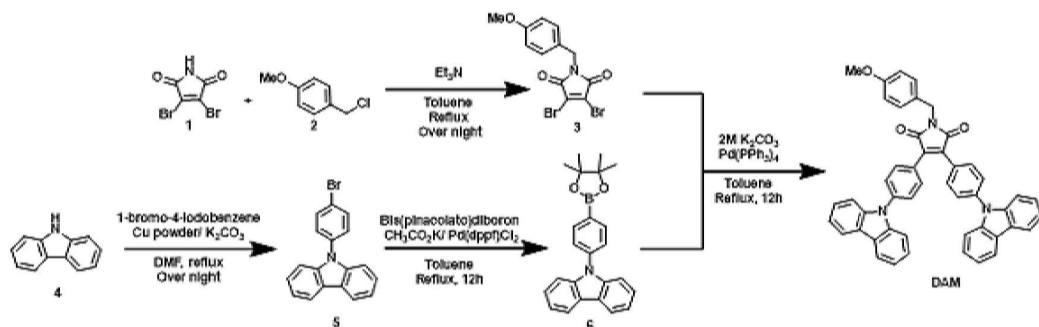
도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 전자 밀도 분포에 대한 HOMO 및 LUMO 에너지 준위 분자 궤도이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 다양한 용매에 노출된 상기 화합물의 코팅 여과지를 365 nm UV 광 하에서 촬영한 이미지이며, 다양한 용매의 표준화된 형광 방출 스펙트럼이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 포함하지 않는 365nm 램프 이미지, 상기 화합물을 코팅한 LED를 디클로로메탄(DCM) 증기에 노출시킨 후의 이미지, 상기 화합물을 코팅한 LED를 디에틸 에테르 증기에 노출 후의 이미지이다.

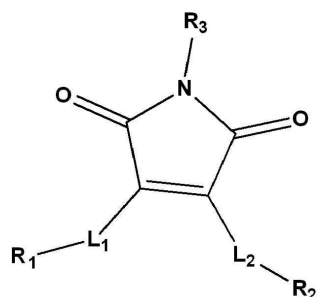
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0054] 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.
- [0055] 현재 상황에서 새로운 스마트 광발광 소재의 혁신은 연구 그룹에서 많은 관심을 끌고 있다. 기록 장치의 저장 및 보안 기술을 포함하는 많은 정보 프로세스에서 잠재적인 활용 가능성이 있기 때문이다. 자극 반응형 광발광 물질은 많은 문헌에서 연구 결과가 발표되고 있다. 구체적으로, 유기 스마트 광발광 재료는 외부 에너지(예: 밀링, 강제, 마찰, 절단, 발연 및 가열)에 따라 고체 상태에서 비색 및 방출 특성을 수정/향상시킬 수 있고, 기계 변색성, 증기변색성, 열 변색성 등과 같은 기타 기능적 반응을 나타낼 수 있다.
- [0056] 상기와 같은 자극에 반응하는 고체 광발광은 주로 분자간 관계의 조정과 분자 패킹 패턴의 중요한 수정(예: 스택킹 및 수소 결합의 $\pi-\pi$ 배열)에 따라 달라진다. 이는 세포 이미징, 유기 광전자 공학, 광학 자원, 화학 센서, 염료 감응형 태양 전지(DSSC) 및 레이저와 같은 분야에서 중요한 역할을 할 수 있다.
- [0057] 현재까지 고체 자극 유기 형광 프로브는 위험한 휘발성 유기 화합물(VOC)을 식별하는 것이 매우 어려운 문제이다. 결과적으로, VOC 식별을 위한 작고 쉽게 다룰 수 있는 장치는 실제 응용 분야에서 활용될 수 있어야 한다.
- [0058] 고체 형광을 제어하기 위해선, 분자 패킹 패턴 및/또는 모양을 수정하는 것이 일반적이다. 일반적으로 3점은 (i) 거대한 방향족 그룹, (ii) 헤테로원자(N, O, S 또는 F) 및 (iii) 공여자-수용체(D-A) 구조의 요인과 같은 형광 방출 거동을 제어해 왔다.
- [0059] 상술한 요인을 토대로 큰 방향족기가 분자내 회전을 조절하고, 수소결합과 반데르발스 힘이 헤테로원자에 의존하여 상대적으로 낮은 분자 회전을 형성하며, 전자 주개-전자 받개(D-A)로 인한 분자 전하 이동이 방출을 향상시킬 수 있다. 또는 외부 환경에 따라 약한 방출이 발생할 수 있다. 그러나 이 세 가지 특징을 동시에 갖는 분자를 설계하는 것은 극히 드물며 어려운 문제이다.
- [0060] 디아릴말레이미드는 유기발광다이오드(OLED), LED, 의약품, 발광전자소자, 이중상태방출, 보안 분야, 잉크, 센서 데이터 저장 및 처리에서 폭넓게 응용되며, 우수한 성능을 가지고 있다.
- [0061] 본 발명에서는, 말레이미드는 고리의 위치 3과 4에 공여율이 높은 방향족 그룹(트리페닐아민, 카바졸 등)을 도입하여 디아릴말레이미드 공여체-수용체 시스템을 형성하는 경우 전자가 부족한 고리를 가지며 푸시-풀 전자 거동의 조정에 중점을 두었다. 본 발명에서는, 변형된 카바졸 기반 디아릴말레이미드(DAM, 반응식 1)를 성공적으로 합성하였다.



구체적으로, 상기 DAM은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[화학식 1]



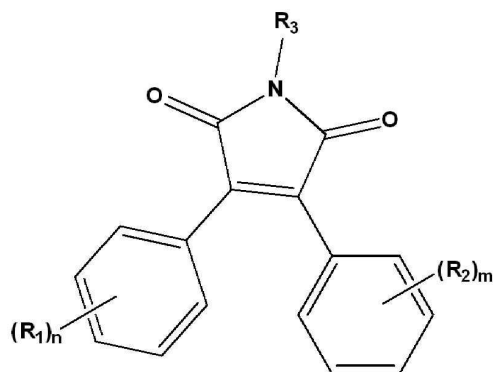
여기서,

L_1 및 L_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

R_1 내지 R_3 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 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 알킬닐기, 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.

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

[화학식 2]



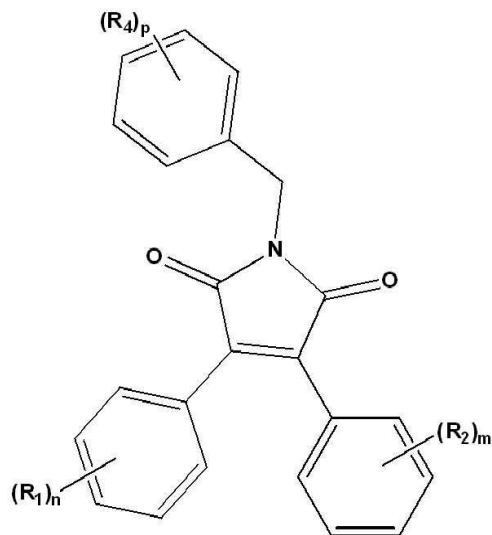
[0072] 여기서,

[0073] R_1 내지 R_3 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[0074] n 및 m 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수이다.

[0075] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0076] [화학식 3]



[0077]

[0078] 여기서,

[0079] n , m , R_1 및 R_2 는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

[0080] p 는 1 내지 5의 정수이며,

[0081] R_4 는 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티 오기, 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 이루어 진 군으로부터 선택된다.

[0082] 상기 R_4 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기이며, 바람직하게는 메톡시일 수 있으나 상기 예시에 국한되지 않는다.

[0083] 상기 R_1 및 R_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기일 수 있고, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기이며, 보다 바람직하게는 카바졸기일 수 있으나, 상기 예시에 국한되지 않는다.

[0084] 제조예 및 실험예

[0085] 필요한 모든 화학물질은 시그마 알드리치, 도쿄 케미칼 인더스트리, 한국의 유통업체에서 구입했으며, 특별한 경우를 제외하고는 별도의 조작/정제 없이 사용하였다. 추가 반응은 용매를 사용하여 수행되었으며 화학 물질은 N_2 분위기에서 적절한 건조로 처리하였다. 준비된 모든 화합물은 실리카겔 60-120 메쉬를 사용하여 컬럼 크로마 토그래피로 수행하였다. 이들의 반응과 정제는 미리 코팅된 실리카겔 60 F254 플레이트의 TLC에서 관찰되었으며, 자외선(365nm) 조명 아래에서 새로운 반점이 확인되었다. 1H (16스캔, 600MHz) 및 ^{13}C (1024스캔,

150MHz)는 중수성 용매 CDCl_3 (^1H NMR에서 7.26ppm, ^{13}C NMR에서 75.9ppm)에서 달성되었으며, 신호는 브루커 Avance III 600MHz FT-NMR의 TMS 내부 참조 및 TopSpin 3.1을 사용한 데이터 처리로 표시하였다. 전자 UV-vis 스펙트럼은 애질런트 8453 분광광도계로 연구했으며, PL 방출 스펙트럼은 슈미즈 RF-6000 분광형광광도계로 측정하였다. HR ESI-질량 스펙트럼은 UHPLC/고해상도 질량 분석기 모델 1290 Infinity II/트리플 TOF 5600 Plus를 사용하여 검증하였다. 가우시안 09 프로그램에서 분자 최적화 밀도 기능 이론(DFT) 및 HOMO-LUMO를 수행하였다.

[0086] 3,4-디브로모-1-(4-메톡시벤질)-1H-피롤-2,5-디온 3(3,4-dibromo-1-(4-methoxybenzyl)-1H-pyrrole-2,5-dione 3)의 합성

[0088] 3,4-디브로모-1H-피롤-2,5-디온 1(3,4-dibromo-1H-pyrrole-2,5-dione, 1.0 g, 1 eq)과 1-(클로로메틸)-4-메톡시벤젠 2(1-(chloromethyl)-4-methoxybenzene, 0.635g, 1.2 eq)의 혼합물을 두 개의 목이 둥근 바닥 플라스크에 채취하였다. 반응 혼합물을 톨루엔에 용해하고 촉매량 트리에틸아민(0.1mL)을 첨가하고 환류 조건에서 하룻밤 동안 가열하였다. 반응 생성물을 TLC로 모니터링하고 TLC에서 새로운 스팟을 채점하였다. 이 새로운 스팟을 자외선에 노출시켰다. 출발 물질이 소진된 후 반응 가열을 중단하였다. 그런 다음 반응 혼합물을 상온으로 냉각하였다. 마지막으로 감압 상태에서 용매를 제거한 다음 헥산과 에틸 아세테이트(95:5%)를 사용하여 크로마토그래피로 조 화합물을 분리하여 옅은 노란색 고체 3을 얻었다.

[0089] 수율: 89% (1.3g). ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ (ppm) 7.24 (d, 2H, $J=8.4$ Hz, **H-Ar**), 6.77 (d, 2H, $J=8.4$ Hz, **H-Ar**), 4.61 (s, 2H, Ar- CH_2), 3.71 (s, 3H, OCH_3). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ (ppm) 163.6, 159.5, 130.3, 129.4, 127.5, 114.1, 55.3, 42.7.

[0090] 9-(4-브로모페닐)-9H-카바졸(9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole) 5의 합성

[0091] 목이 두 개인 둥근 바닥 플라스크에 화합물 9H- 카르바졸 4 (9H-carbazole, 2g, 1 eq) 및 1-브로모-4-요오도벤젠 (1-bromo-4-iodobenzene, 4.3g, 1.3 eq)을 실온에서 디메틸 포름 아미드 (25mL)에 용해시켰다. 또한 플라스크에 구리 분말(1.5g, 2 eq) 및 탄산칼륨(K_2CO_3)을 첨가하였다. 그런 다음 반응 혼합물을 둥근 바닥 플라스크의 오일 욕조에 넣고 온도를 환류 상태로 유지하였다. 30분 동안 교반하고 N_2 가스를 탈기시킨 후 하룻밤 동안 동일한 분위기에서 반응을 유지하였다. 이 반응 생성물을 TLC로 모니터링하고 새로운 스팟을 TLC에서 채점하였다. 이 새로운 스팟을 자외선 아래에 노출시켰다. 출발 물질을 소진하고 반응 조건을 상온으로 냉각하였다. 반응 혼합물을 얼음물에 부어 갈색을 띤 흰색 고체를 형성한 후 조고체를 컬럼 크로마토그래피로 정제하고 헥산/에틸 아세테이트 조합으로 용출하여 흰색 고체를 얻었다.

[0092] 수율: 84% (3.2g). ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ (ppm) 8.05 (s, 2H, **H-Ar**), 7.65 (d, 2H, $J=8.4$ Hz, **H-Ar**), 7.37 (d, 2H, $J=8.4$ Hz, **H-Ar**), 7.33 (dt, 2H, $J=8.4$ Hz, **H-Ar**), 7.29 (d, 2H, $J=8.4$ Hz, **H-Ar**), 7.21 (dt, 2H, $J=7.8$ Hz, **H-Ar**). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ (ppm) 139.5, 135.7, 132.0, 127.6, 125.0, 122.4, 119.8, 119.3, 119.1, 108.5.

[0093] 9-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페닐)-9H-카바졸(9-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-carbazole) 6의 합성

[0094] 화합물 9-(4-브로모페닐)-9H-카바졸 5(9-(4-Bromophenyl)-9H-carbazole, 1g, 1eq)와 비스(피나콜라토)디보론(bis(pinacolato)diboron, 1.1g, 1.5eq)을 실온에서 톨루엔(20 mL)에 용해시킨 두 목이 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 또한 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (0.11g, 5 mol%) 및 아세트산 칼륨($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$)을 플라스크에 첨가하였다. 그런 다음 둥근 바닥 플라스크의 반응 혼합물을 오일 베스에 보관하고 온도를 12 시간 동안 환류로 유지하면서 30 분 동안 N_2 가스를 교반 및 탈기하고 반응을 12 시간 동안 동일한 분위기에서 유지하였다. 이 반응 생성물을 TLC로 모니터링하고 새로운 반점을 TLC에서 채점하였다. 이 새로운 스팟을 자외선에 노출시켰다. 출발 물질을 소진하고 반응 상을 상온으로 냉각하였다. 마지막으로, 감압 하에서 용매를 제거한 다음 헥산과 에틸 아세테이트 (50:50)를 사용하여 크로마토 그래피로 조 화합물을 분리하여 원하는 생성물 6을 얻었다.

[0095] 흰색 고체. 수율: 82% (0.94g). ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ (ppm) 8.05 (d, 2H, $J=7.8$ Hz, **H-Ar**), 7.97 (d,

2H, $J=8.4$ Hz, **H-Ar**), 7.52 (d, 2H, $J=7.8$ Hz, **H-Ar**), 7.37 (d, 2H, $J=8.4$ Hz, **H-Ar**), 7.32 (t, 2H, $J=7.8$ Hz, **H-Ar**), 7.21 (t, 2H, $J=7.2$ Hz, **H-Ar**) 1.32 (s, 12H, 4CH₃). ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ (ppm) 139.5, 139.3, 135.3, 125.0, 124.9, 122.4, 119.2, 119.0, 108.8, 83.0, 23.9.

[0096] 3,4-비스(4-(9H-카바졸-9-일)페닐)-1-(4-메톡시벤질)-1H-피롤-2,5-디온(3,4-bis(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-1-(4-methoxybenzyl)-1H-pyrrole-2,5-dione) DAM의 합성

[0097] 목이 두 개인 둥근 바닥 플라스크에 9-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페닐)-9H-카바졸 6(9-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-carbazole, 1g, 1 eq) 및 3,4-디브로모-1-(4-메톡시벤질)-1H-피롤-2,5-다이온 3(3,4-dibromo-1-(4-methoxybenzyl)-1H-pyrrole-2,5-dione, 2.2g, 2.2 eq) 화합물을 실온에서 톨루엔 (20 mL)에 용해시켰다. 또한 제조한 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0)[Pd(PPh₃)₄](0.15g, 5mol%)의 촉매량과 탄산칼륨(K₂CO₃) 2M 용액을 플라스크에 첨가하였다. 그런 다음 반응 혼합물을 둥근 바닥 플라스크에 넣고 오일 배스에 넣고 온도를 12 시간 동안 환류로 유지하였다. 30분 동안 교반하고 N₂ 가스를 탈기하면서 반응은 12 시간 동안 동일한 분위기에서 유지되었다. 이 반응 생성물을 TLC로 모니터링하고 TLC에서 새로운 스팟을 채점하였다. 이 새로운 스팟은 자외선에 노출되었습니다. 출발 물질이 소진되고 반응 조건이 상온으로 냉각되었다. 마지막으로, 감압 하에서 용매를 제거한 다음 헥산과 에틸 아세테이트 (50:50)를 사용하여 크로마토그래피로 조 화합물을 분리하여 원하는 생성물 DAM을 얻었다.

[0098] 노란색 결정성 고체. mp: 225-227 °C. 수율: 69% (1.30g). ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 8.07 (d, 4H, $J=7.8$ Hz, **H-Ar**), 7.77 (d, 4H, $J=8.4$ Hz, **H-Ar**), 7.60 (d, 4H, $J=8.4$ Hz, **H-Ar**), 7.43 (d, 4H, $J=7.8$ Hz, **H-Ar**), 7.41 (d, 2H, $J=8.4$ Hz, **H-Ar**), 7.34 (dt, 4H, $J=8.4$ Hz, **H-Ar**), 7.23(d, 4H, $J=7.8$ Hz, **H-Ar**), 6.84 (d, 2H, $J=8.4$ Hz, **H-Ar**), 4.77 (s, 2H, Ar-CH₂), 3.74 (s, 3H, OCH₃). ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ (ppm) 169.2, 158.3, 139.1, 138.3, 134.3, 130.4, 129.4, 127.5, 126.1, 125.6, 125.0, 122.7, 119.4, 119.3, 113.0, 108.7, 54.2, 40.6. HRMS (ESI), calcd for C₁₂H₉Br₂NO₃, m/z =372.89, found (m/z) = 699.2530.2484 (93%) [M]⁺, 700.2599 (100%) [M+H]⁺.

[0099] 실험 결과

[0100] 기계 변색의 합성

[0101] 보고된 방법에 따라 디아릴말레이미드 DAM의 합성 경로를 제조하였는데, 먼저 적절한 출발 물질인 3,4-디브로모 말레이미드(3,4-dibromomaleimide) 1로부터 N-치환된 3,4-디브로모말레이미드(N-substituted 3,4-dibromomaleimide) 3을 합성하고 촉매로서 Et₃N의 존재 하에 1-(클로로메틸)-4-메톡시벤젠(1-(chloromethyl)-4-methoxybenzene) 2를 톨루엔에 용해하여 환류 조건에서 화합물을 얻었다. 화합물 7은 화학식 1에 제시된 합성 경로로서 이전 연구의 절차에 따라 쉽게 준비함으로써 달성되었다. 마지막으로, 화합물 3과 7을 사용하여 촉매로 Pd (dppf) Cl₂를 사용하고 염기로 K₂CO₃를 사용하여 스즈키 커플링 반응을 통해 디아릴 말레이미드 DAM을 형성하였다(상술한 반응식 1 참조). 정제 후, 만족스러운 수율로 투명한 황색 결정 고체를 얻었으며, 화합물은 NMR 및 질량 분광법으로 확인되었다. 또한 연구를 위해 이들의 기계 변색 거동을 기록하였다.

[0102] 광물리 연구

[0103] 디에틸 에테르 용액에서 화합물 DAM으로 흡수 및 방출 스펙트럼을 측정했으며, 고체 상태 스펙트럼은 도 1 및 도 2와 같다. 자외선 대 스펙트럼은 세 가지 다양한 흡수 최대 피크를 보여주었다. 처음 두 개의 피크는 320-340nm 영역의 마이너 밴드이며, 이는 화합물 DAM의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 기인한 것이다. 전자 공여체에 기초한 395nm(고체) 및 411nm(용액)의 주요 흡수 밴드는 페닐 고리(π 결합)를 가로지르는 카르바졸 모이오티에서 말레이미드로의 분자 내 전하 이동(ICT)에서 상승할 수 있으며, 이는 카르바졸에서 말레이미드로의 전자 전이에 해당하므로 도 1 내지 4에 표시된 것처럼 방출이 540nm(고체) 및 569nm(용액)의 적색편이 영역에서 나타났다. DAM 화합물에서 카르바졸 모이티는 전자 주개 역할을 할 수 있고 말레이미드는 전자 받개 역할을 한다.

[0104] 용매 변색에서의 광물리학적 특성

[0105] 또한, DAM 화합물 ICT 특성 규명은 용매 극성과 수소결합이 주요 인자로 작용하는 과정으로, 헥산, 톨루엔, 디에틸에테르, THF, 에틸아세테이트, CHCl₃, CH₂Cl₂ 등 다양한 용매 극성을 변화시키면서 이들의 흡수 및 광발광

스펙트럼을 연구하였다. 이 경우 용매는 헥산에서 CH_2Cl_2 로 우수한 배토크로믹 시프트 방출을 나타내며 스토크스 시프트 값도 매우 커서(129-216nm) 도 3, 도 4와 표 1에 제시된 것처럼 분자가 다른 편광 환경으로의 전이를 나타내어 여기 상태에서 이완될 수 있다. DAM의 방출 스펙트럼은 높은 양자 수율($\Phi_f(\%) \sim 83$)과 함께 헥산 방출에서 λ_{em} 544nm에서 녹색 방출을 방출하였다. 해당 디에틸 에테르와 톨루엔의 경우 각각 $\lambda_{em} \sim 570$ 및 580에서 적색 시프트되어 노란색 방출을 나타냈다. 또한, ET(30)로 편광성을 THF(37.4)에서 CH_2Cl_2 (40.7)로 증가시키면 양자 수율이 상당히 감소하고 방출이 $\lambda_{em} \sim 600$ 에서 630nm로 크게 적색 이동하며 해당 용매는 황록색(THF 및 초산 에틸)과 주황색(CHCl_3 및 CH_2Cl_2) 방출을 나타냈다. 따라서 이러한 현저한 색상의 변화는 광 변색이 다양한 용매 극성을 식별하는 데 도움이 될 수 있으며, 주변 환경의 특성을 쉽게 감지하는 데 사용할 수 있다.

표 1

Dye	용매 $E_T(30)^a$ ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	흡수 λ_{max} $\epsilon_{max} \times 10^{-5} \text{ M}$ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	광 발광		Δv	스토크스시프트 (Stokes shift) $\Delta v_{St} (\text{cm}^{-1})$	Φ_f^b
			여기(Excitation) $\lambda_{max} (\text{nm})$	방출(Emission) $\lambda_{max} (\text{nm})$			
DAM	헥산 ^b 30.9	413 (1165)	415	544	129	5830	0.83
	톨루엔 33.9	420 (12667)	420	583	163	6657	0.88
	디에틸에테르 34.6	411 (7103)	410	570	154	6787	0.76
	THF 37.4	404 (13505)	404	620	216	8623	0.10
	에틸 아세테이트38.1	408 (12915)	410	600	192	7843	0.09
	클로로포름39.1	426 (10558)	425	628	202	7550	0.20
	DCM 40.7	418 (14341)	418	630	212	8050	0.04

^aDimroth-Reichardt 극성 매개변수, kcal mol^{-1} 0.1M NaOH의 형광을 기준으로 한 상대 양자 수율(Φ_f 는 92.7%)

디아릴말레이마이드 DAM 화합물은 비극성 무극성 용매보다 극성 무극성 용매에서 더 긴 수 변색 (bathochromic) 파장에서 관찰된 방출에 해당하는 분극과 함께 더 높은 스토크스 시프트 값을 보여준다. 용매 극성이 헥산에서 디클로로메탄으로 증가함에 따라 DAM 화합물의 방출 밴드가 관찰되었다. 헥산(544nm) < 디에틸에테르(569nm) < 톨루엔(583nm) < 에틸 아세테이트(600nm) < THF(600nm) < CHCl_3 (628nm) < CH_2Cl_2 (630nm)와 같은 용매의 극성이 증가함에 따라 방출 밴드가 증가하였다. 그러나 도 5 및 도 6에 표시된 것처럼 흡광도, 방출 및 스토크스 시프트에 대해 플롯된 더 높은 극성(ET (30)) 용매에서 강한 적색 편이가 관찰되었다. 일반적으로 용매는 임계 거동을 나타내며 이는 광합성 특성의 큰 변화를 유도하였다.

이 경우 용매 극성이 중요한 역할을 하며, 녹색에서 주황색으로 방출되고 헥산에서 디클로로메탄으로 더 높은 방출 파장의 적색 이동이 관찰되었다. 이들은 큰 스토크스 시프트 값을 가지므로 화합물 DAM의 용매 극성을 증가시키므로써 강한 양의 용매 변색성을 갖는다. 이는 화합물과 용매 간의 상호 작용으로 인해 수변색 (bathochromic) 변화를 유도하기 때문일 수 있다. 흡수 및 방출 차이(스토크스 시프트)는 다양한 용매로 계산되었으며, 용매 극성(ET (30))을 높임으로써 값이 점차 증가하였으며, 이는 기저 상태(S0)와 관련된 여기 상태(S1)에 의한 전하 공유 현상을 나타낼 수 있다. 용매 극성은 화합물의 전자 밀도 증가 또는 감소뿐만 아니라 용매와의 강한 관계로 인한 분자의 분자 간 전하 이동 (ICT) 또는 분자 내 광 유도 전자 이동 (IPET)을 나타낼 수 있다.

응집 효과

가능한 AIE 특성을 조사하기 위해 DMF와 물 분획으로 구성된 용매의 다양한 비율에 대한 적색편이 응집에 대해

확인하였다. DAM의 경우 형광 강도는 600nm에서 나타났고 620nm에서 작은 피크가 관찰되어($f_w = 40\%$, 도 8), 방출이 $f_w = 40\%$ 에서 $f_w = 50\%$ 로 극적으로 향상되었다. 그리고 흡수 스펙트럼에서 $f_w = 40\sim 90\%$ 에서 피크가 411nm에서 435nm로 이동하는 적색 이동이 두드러지게 관찰되었다(도 9). 수분 비율을 $f_w > 40\%$ 에서 증가시켰을 때, 도 7에 표시된 것처럼 수분 함량 분획은 365nm 자외선 조사에서 밝은 주황색 방출을 방출하였다. 따라서 수분 함량은 분자 응집체를 형성하여 응집에 의한 방출 강화 시나리오에서 방출 특성($f_w > 40\sim 90\%$)에 영향을 미친다.

[0113] 또한, 방출 강도는 물 비율이 증가함에 따라 점차 감소했으며($f_w > 60\sim 90\%$), 이는 DAM의 강수로 인해 상승할 수 있다. $f_w = 50\%$ 에서 강한 방출 스펙트럼에서 $\sim \text{abs } 20 \text{ nm}$ 의 적색 이동이 관찰되어 지속적인 상호 계산된 자기 조립 효율을 결정하였다. 주사 전자 현미경(SEM) 연구는 물/DMF의 이원 용액에서 DAM의 응집체 형성을 뒷받침하는 증거를 제공하였다. 이원 용매 시스템에서 수용성 비율을 증가시키면 분자 응집체 형성을 통해 응집에 의한 방출 향상이 나타나고, 전하 이동(CT) 상태로 인한 PL 방출의 적색 이동이 $f_w (> 40\%)$ 및 나노 응집체 형성에 기인하는 것이 관찰되었다. 이 나노 응집체를 다양한 수분 비율에서 SEM으로 측정한 결과, $f_w = 0\%$ 에서 구형 나노 입자(직경 31~107nm 범위)의 비응집 형태를 보였다. $f_w = 50\%$ 에서는 물 비율이 더욱 증가하여 조밀하게 응집된 비정질 형태로 변형되는 것이 관찰되었다. 다양한 비율의 물 분획이 존재할 때 DAM의 응집 거동에 대한 추가 확인은 동적 광 산란(DLS) 실험을 통해 수행되었다. DMF/H₂O($f_w = 50\%$)에서 합성된 DAM의 입자 크기 분석을 통해 응집체 크기의 변화를 파악하기 위해 DLS 실험을 실시한 결과, 평균 크기는 129.85nm로 나타났다.

[0114] 고체 상태 전이에 대한 추가 실험을 진행하였다. 정제에 의해, 노란색 결정 고체를 얻었을 때 시료를 시료 용기로 옮기기 위해 작은 힘을 가했을 때 노란색 결정이 주황색으로 변했다. 이 경우 다양한 흡수 및 방출 거동은 외부 기계적 자극에 의해 조정될 수 있다. 이로 인해 DAM에 작용될 수 있는 다양한 외부 힘에 대해 검토하였다.

[0115] 도 12과 13에서 볼 수 있듯이 깨끗한 고체는 황록색 발광을 보였고, 1분간 분쇄한 후 고체의 색이 노란색에서 주황색으로 바뀌고 흡광도가 395nm에서 420nm로 바뀌었으며 600nm에서 약한 주황색 발광과 620nm의 작은 피크가 얻어졌다. 다음으로, 분쇄 샘플을 디에틸 에테르 증기에 노출시키거나 3~5분 동안 훈증한 결과, 도 12 및 13에 표시된 것처럼 분쇄 분말과 방출은 $\lambda_{em} 569\text{nm}$ 및 약 $\lambda_{abs} 395\text{nm}$ 에 해당하는 원래 수준의 방출 및 흡수로 돌아갔다. 두 가지 유형의 흡수 및 방출 상태 사이의 이동은 DAM의 뛰어난 안정성 덕분에 여러 번 안정적으로 반복되었다.

[0116] 또한, 분자 패키징의 형태학적 변화에서 이러한 상태 간의 변화를 조사하기 위해 도 13과 같이 분말 XRD 조사를 수행하였다. DAM (깨끗한) XRD 패턴에서 강한 결정 피크가 얻어졌으며, 기계적 자극이 분자의 정렬된 패키징을 파괴하여 비정질 특성을 나타내는 약한 산봉우리가 DAM (지상)에 대해 수행된 기계적 시뮬레이션을 통해 나타났다. 디에틸 에테르 증기로 5분간 훈증한 후 뚜렷한 피크가 회복되었지만, 대부분의 형태 변화는 DAM(깨끗한 상태)과 유사했지만 일부 패턴은 유지되지 않았고 형광 및 분말 색상은 도 12 및 13과 같이 초기 상태로 돌아왔다.

[0117] 또한 정수압에 따른 DAM의 압전 거동을 확인하였다. 0 ~ 16Mpa의 다양한 압력에서 사용할 수 있는 플레이트를 개발하였다. 0 Mpa에서 DAM 화합물은 540 nm에서 방출을 보였고 정수압이 0에서 4 Mpa로 증가함에 따라 방출 색상이 주황색으로 바뀌고 도 14와 같이 피크가 적색으로 이동하였다. 각 정수압에서 측정된 FT-IR 스펙트럼에서도 2918, 2850, 1698 cm^{-1} 에서 IR 스펙트럼의 강한 피크가 관찰되었는데, 이는 모두 0 Mpa에서 DAM의 CH 스트레칭과 자유 C=O 스트레칭에 해당한다. 또한 정수압을 4에서 16 Mpa로 증가시키면 3,100 및 1900 cm^{-1} 에서 피크가 나타나며, 이는 DAM의 방향족 C=C 스트레칭에 해당하며 카르보닐 피크는 각각 1745 cm^{-1} 에서 중간 피크와 1700 cm^{-1} 에서 날카로운 피크로 관찰되었다. 이 경우 적색 편이 방출이 극적으로 감소하여 정수압이 4에서 16 Mpa로 상승하였다.

[0118] 또한 DAM의 전자 밀도 분포에 대해 계산하였다. 적색 편이($\lambda_{em} 600\text{nm}$ 및 $\lambda_{abs} 420\text{nm}$, 분쇄 및 압력과 같은 에너지의 경우) 및 다시 청색 편이($\lambda_{em} 569\text{nm}$ 및 $\lambda_{abs} 400\text{nm}$, 훈증 상태의 경우) 방출에 대한 추가 분석을 통해 기저 상태의 추가 에너지를 여기 상태에 활용하였다. 도 15에 제시된 바와 같이 분자 궤도 분포 에너지 갭(eV)을 측정하기 위해 B3LYP/6-311g(d,p) 기저 상태 기저 세트를 통한 밀도 기능 이론(DFT)을 사용하였다. HOMO의 최적화된 DFT 구조의 전자 밀도 분포는 카르바줄 기능 단위 (DAM의 주개로서)에 채워지고 상기 화합물의 LUMO 전자 밀도 분포는 주로 멜라민 5 원 고리 (DAM의 받개로서)에 완전히 채워져 있다. 이는 유리한 주개-받개 $\pi \rightarrow \pi^*$ 및 DAM의 강력한 ICT 전환을 나타낼 수 있다. 이를 바탕으로 흡수와 방출의 상대적 적색 이동은 HOMO와 LUMO 에너지 분포 사이의 낮은 에너지 밴드 갭 (2.4433 eV)의 차이로 발생하였다. 따라서 분자 구조에 의해 결정되는

전자 특성은 용액과 고체 모두의 광물리학적 특성에 큰 영향을 미친다.

[0119] 증기변색

[0120] 필터 시험지는 다음과 같이 준비하였다: 디클로로메탄 10mL에 10mg의 DAM을 용해시킨 다음 샘플을 Whatman 여과지에 코팅(드롭 캐스트 50 μ L)하여 야외에서 건조시켰다.

[0121] 또한, 서로 다른 극성에 의한 용매의 증발은 환경 전구체에서 DAM의 다양한 색상 변화를 생성하며, 이는 용해된 매질에서 주어진 결과와 매우 유사하였다. 여기에서는 챔버 바닥이 가열되는 증기 챔버와 캡 바닥에 코팅된 테스트 여과지를 사용하여 비용과 효과 없이 증발 색도를 식별하는 간단한 기법을 시도하였다. 챔버 바닥에 주황색 발광 테스트 여과지를 고정하고 헥산, 디에틸 에테르, 톨루엔 증기 등 다양한 용매를 각각 주입한 결과 도 16과 같이 황록색에서 황색으로 변하는 것을 확인하였다.

[0122] 동일한 여과지를 사용하여 용매인 THF, 초산에틸, 디클로로메탄, 클로로포름에 노출한 결과, 365nm 자외선 아래에서는 강한 주황색 방출이, 일조 변화에 따른 주황색 방출이 관찰되었다. 비극성 헥산, 디에틸 에테르, 톨루엔, 극성 에틸 아세테이트와 같은 용매에 노출될 때마다 동일한 필터 용지를 디클로로메탄과 클로로포름의 염소화 용매에 반복적으로 노출시켜 각각 주황색과 방출을 나타냈다. 그러나 증기 식별은 다양한 생활 환경에서 독성 VOC를 식별하는 데 중요하다.

[0123] 열 안정성

[0124] 합성물의 열 안정성은 5℃에서 500℃까지 DSC 및 TGA 기법으로 측정하였다. 예상대로, 결과 복합체는 최대 400℃(TGA)까지 뛰어난 열 안정성을 보였다. 400℃ 후, 손실된 혼합물의 중량 비율은 37.05% 였고 남은 잔류 물은 62.91%였다. 시차 주사 열량계(DSC)에서 화합물 DAM은 230℃에서 용융 온도를 나타냈다. DAM의 탁월한 열 안정성은 분자 골격에 있는 카르바졸 모이어티의 매우 단단한 구조 때문이다. 따라서 이 화합물은 백색 LED 생산에 매우 적합하다.

[0125] 본 실험은 다양한 조건에서 DAM의 다양한 형광 특성을 보여줄 수 있다. 여기서는 디클로로메탄 2.5mL에 용해된 10mg의 DAM으로 LED를 제조하고 365nm UV LED 램프에 코팅하였다. 그 후 LED 칩은 주황색을 띠고 주황색 발광을 방출하였다. 디에틸 에테르와 디클로로메탄은 위의 고체 발색 연구를 기반으로 추가 적용을 위해 선택하였다. 코팅된 LED 칩을 디에틸 에테르에 노출시키면 색상이 녹색-노란색으로 바뀌고, 동일한 칩을 DCM에 다시 노출시키면 도 17과 같이 두 증기 사이의 선택성이 더 좋은 주황색 발광을 방출하였다.

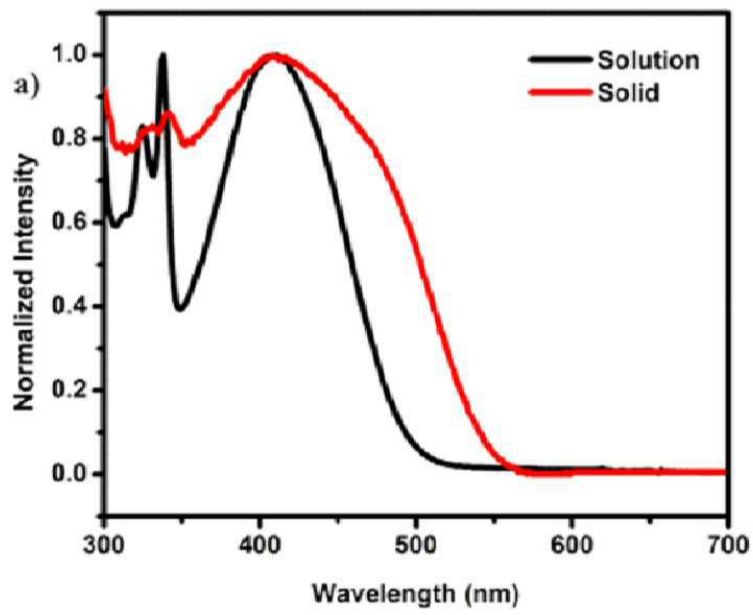
[0126] 본 발명은 디아릴 말레이미드 DAM의 설계 및 합성에 성공하였으며, 질량분석 및 NMR 기법을 통해 구조를 확인하였다. 또한, 용매 변색과 물/DMF 비율 조합에 대한 AIE/ACQ의 응집 효과와 같은 광물리학적 특성과 분쇄, 용매 연기 노출, 정수압 및 증기 변색과 같은 고체 기계 변색에 대해 확인하였다. 용매 방법은 용해 상태와 증기 상태 모두에서 매우 유사한 결과를 제공하였다. 헥산에서 CH₂Cl₂로 용액 상태에서는 녹색을 띠는 노란색에서 주황색 방출(UV 365nm 램프)이 관찰되었다. 헥산에서 톨루엔 증기 상태와 같은 용매는 비색법과 고체 상태에서의 방출을 통해 모두 관찰된 녹색 노란색에서 노란색으로의 전이를 생성하였다.

[0127] 이 방법은 THF에서 CH₂Cl₂의 증기 매체 (고체 상태)에서 방출 및 비색 모두에 대해 주황색에 노출되었다. 노란색 고체를 1분 동안 분쇄한 결과 주황색으로 변했고 흡수와 방출 모두에서 파장이 적색 편이되었다. 그 후, 분쇄된 샘플을 디에틸 에테르 증기에 노출시켜 원래의 녹색-노란색 방출 및 흡수로 돌아갔다. DAM에 적용된 정수압(0~4 Mpa)은 우수한 적색 편이 방출을 보였고, 이후 정수압을 4~16 Mpa로 증가시키자 적색 편이 방출이 점차 감소하였다. 따라서 이 물질은 다양한 생활 환경에서 독성 VOC를 식별하는 지능형 장치의 희망적인 응용 분야로 사용될 수 있다.

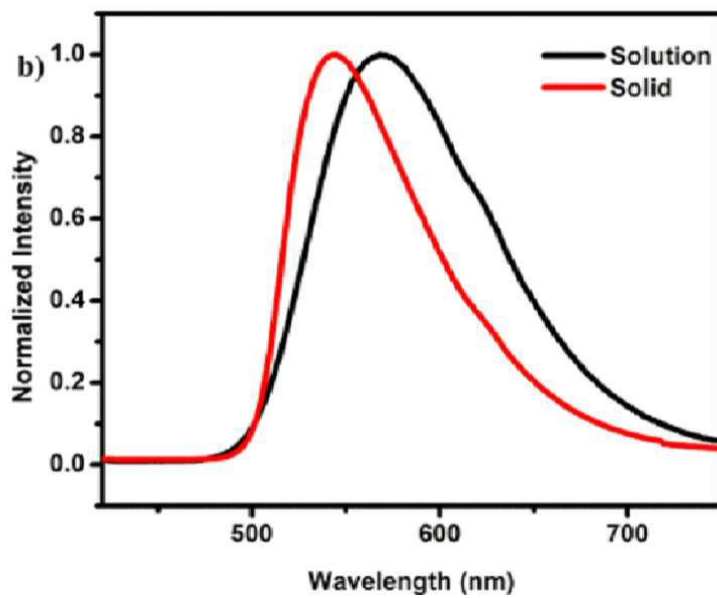
[0128] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

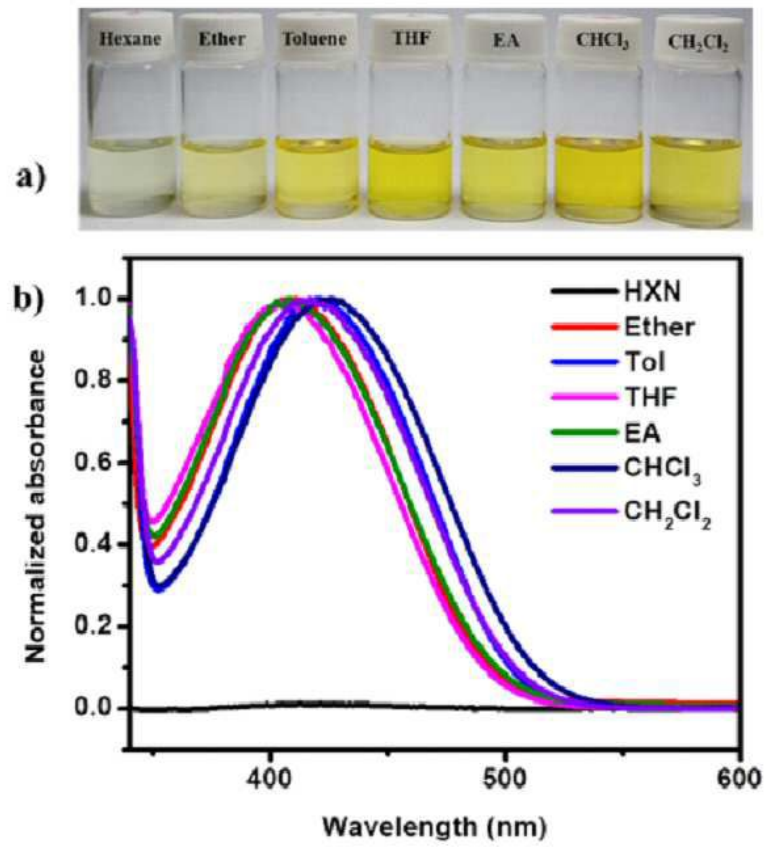
도면1



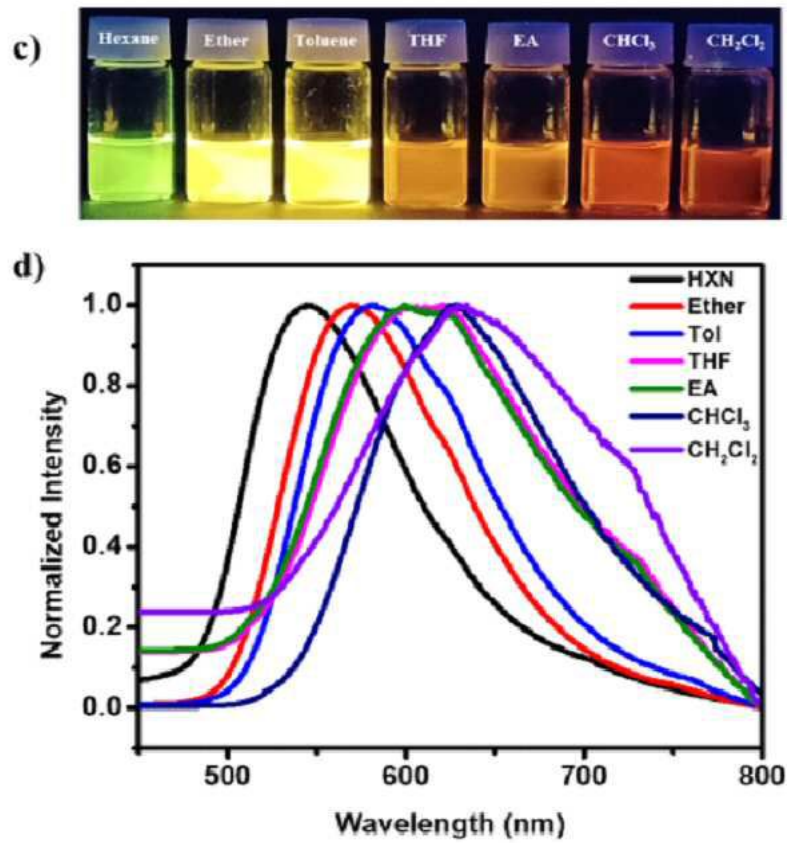
도면2



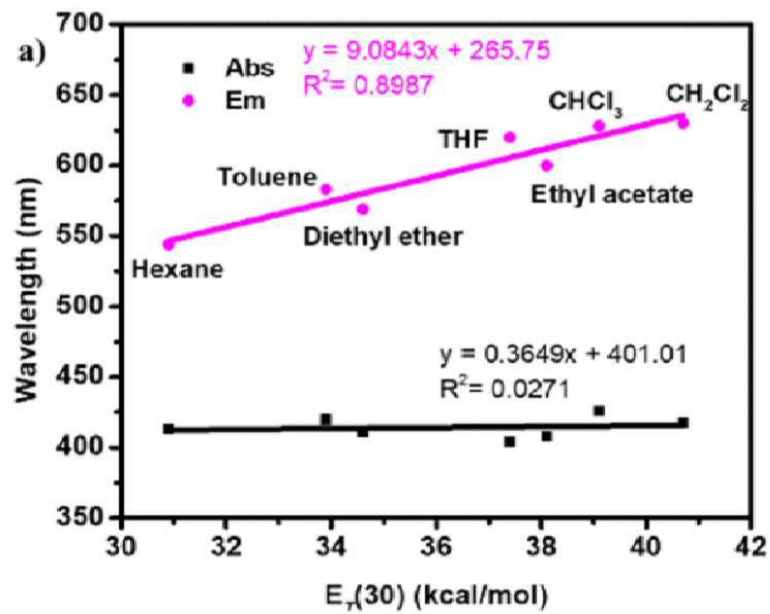
도면3



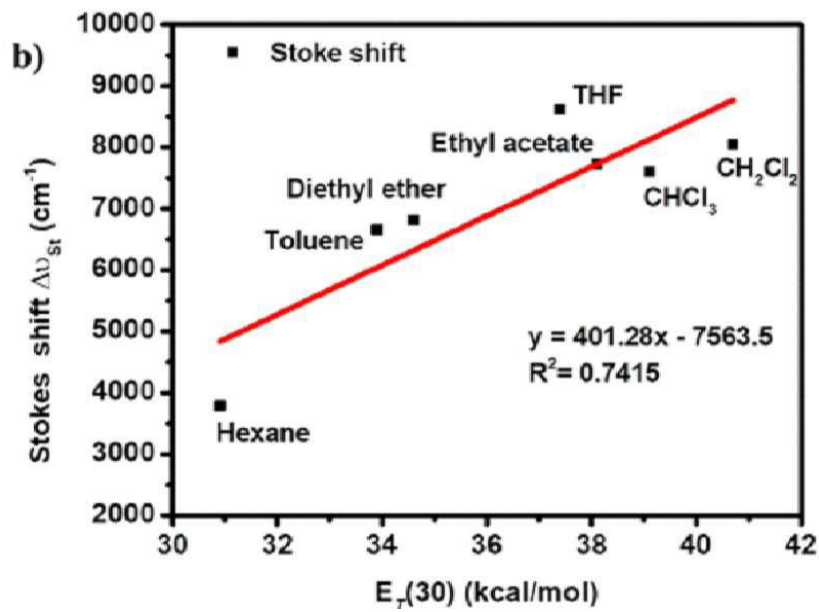
도면4



도면5



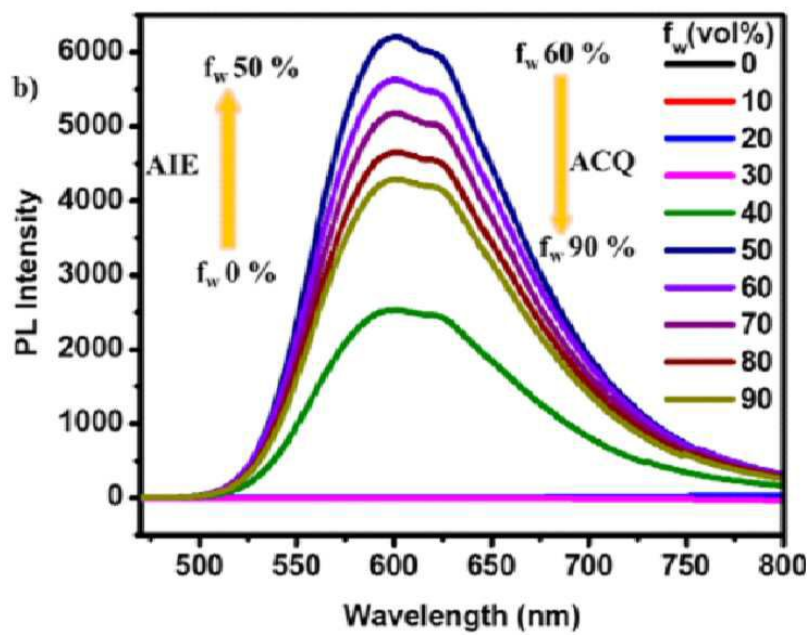
도면6



도면7



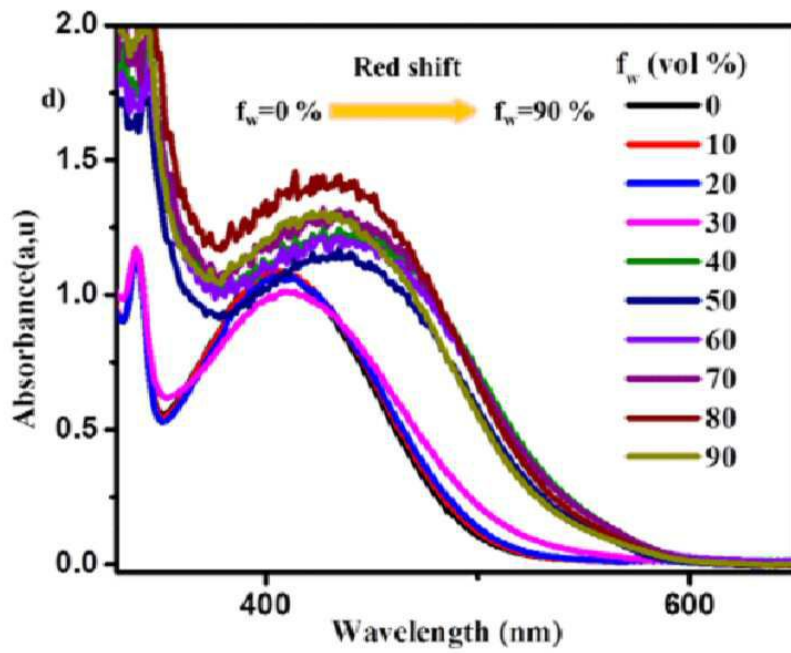
도면8



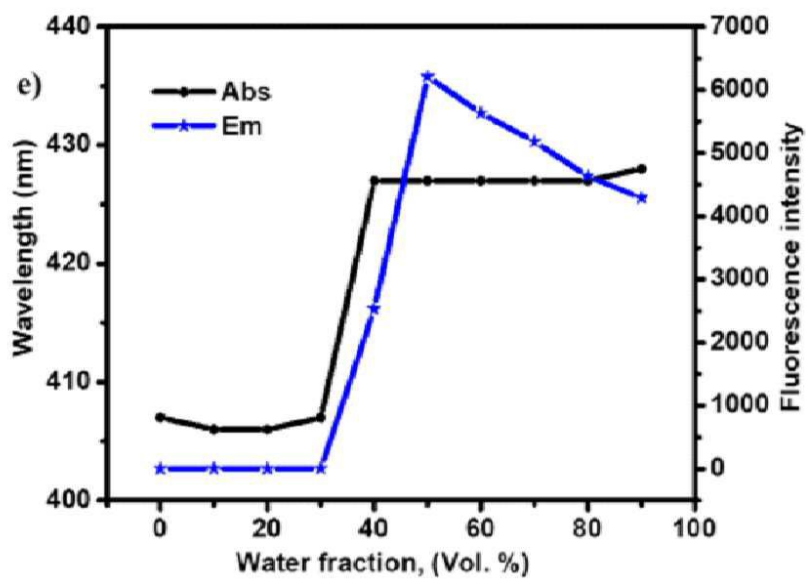
도면9



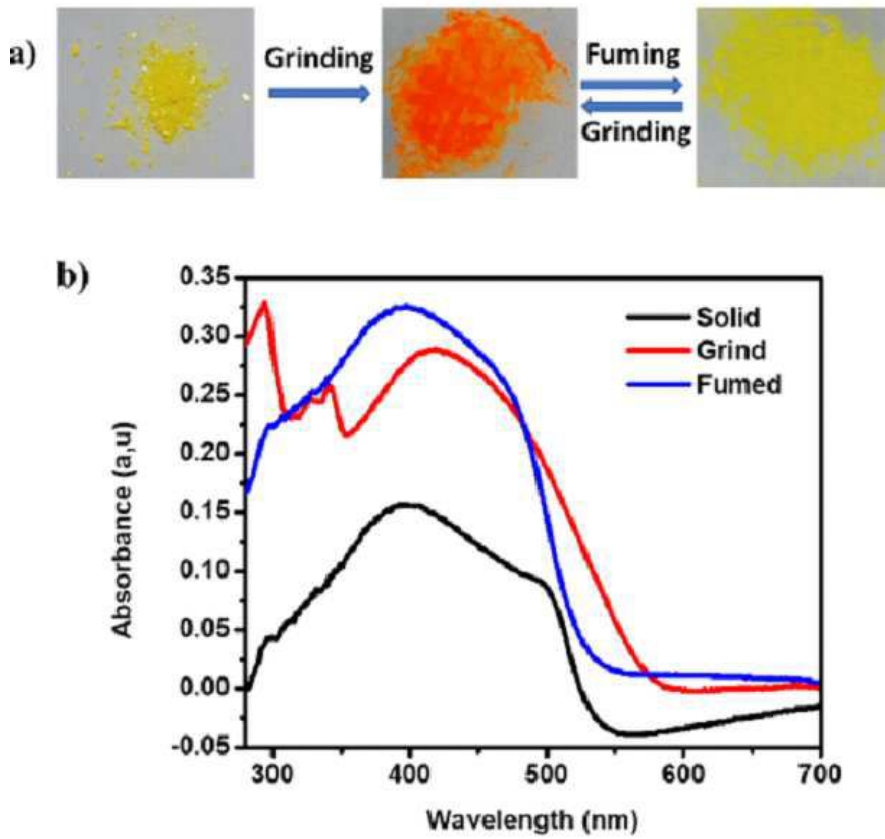
도면10



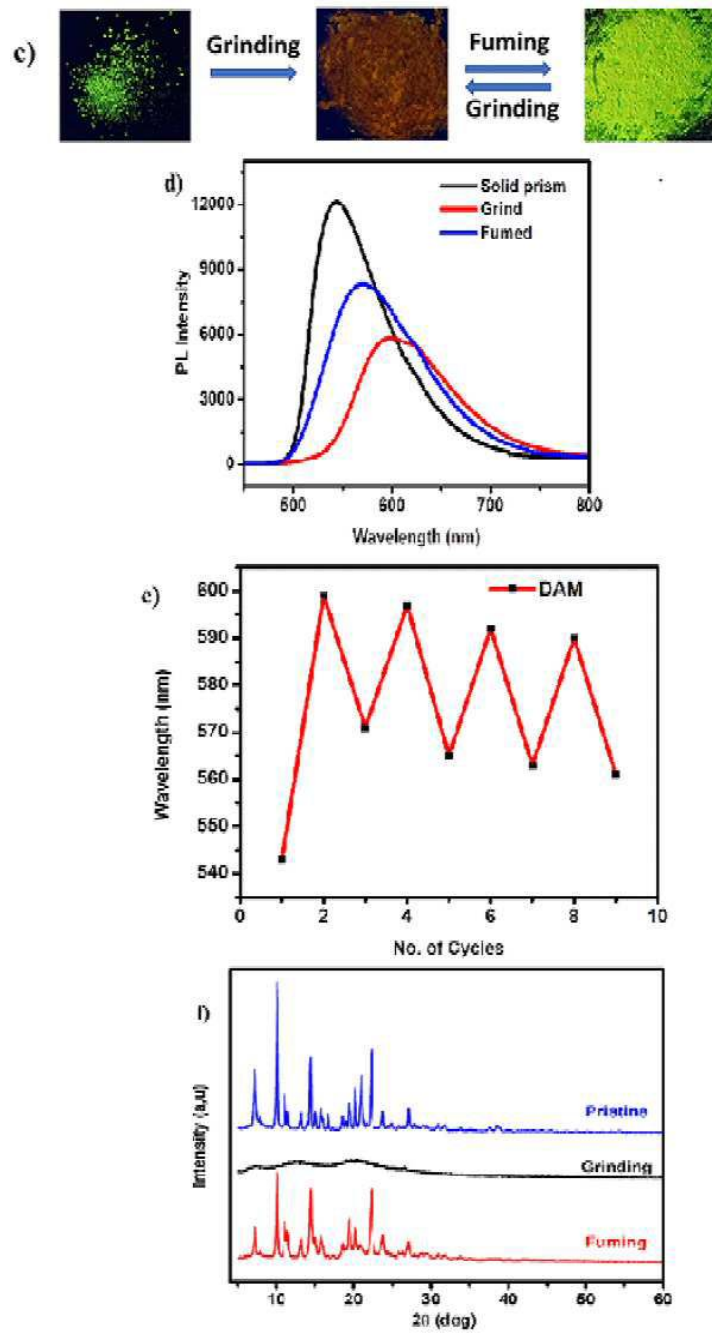
도면11



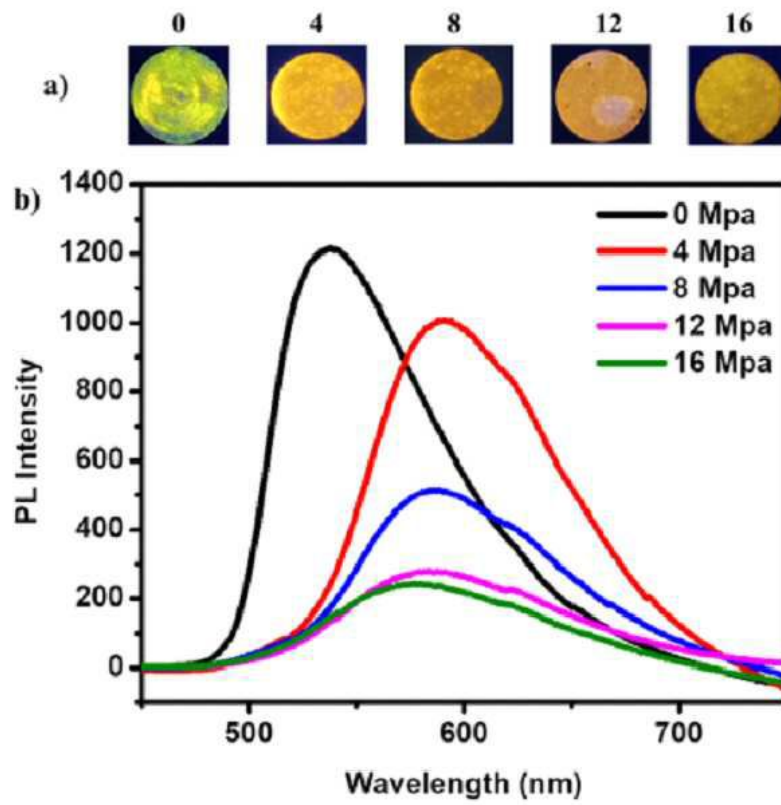
도면12



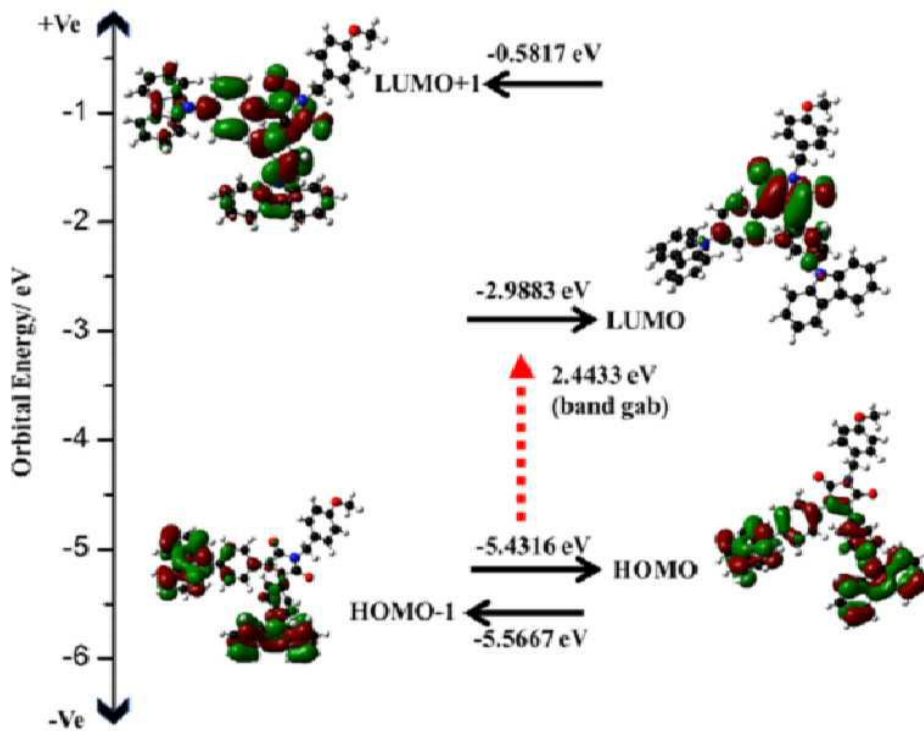
도면13



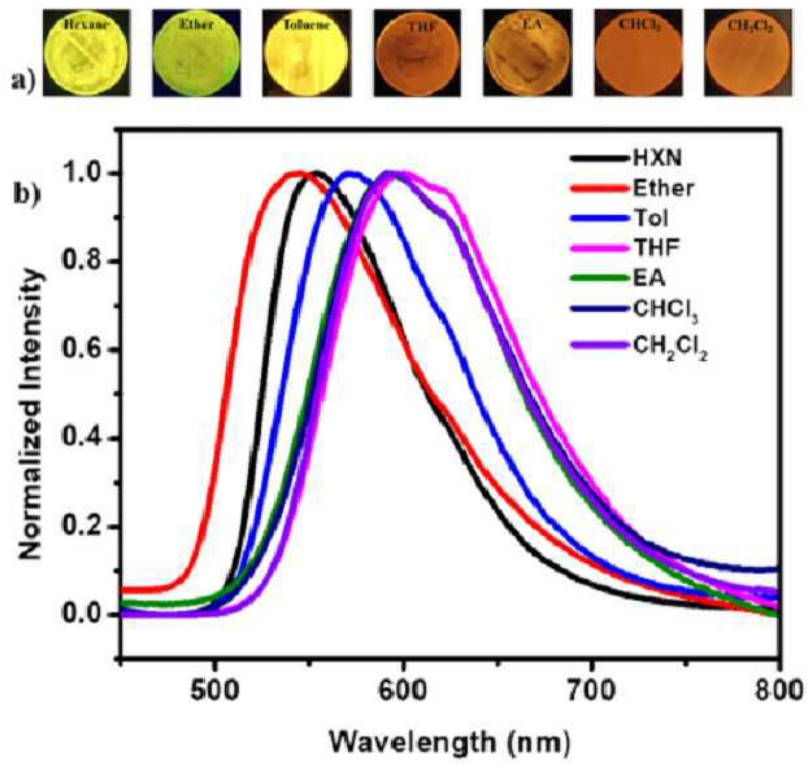
도면14



도면15



도면16



도면17

