



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월06일
(11) 등록번호 10-1089640
(24) 등록일자 2011년11월29일

(51) Int. Cl.

C09K 9/02 (2006.01) C07D 495/00 (2006.01)
C07D 495/06 (2006.01) C07F 13/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7000321

(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년07월06일

심사청구일자 2009년05월07일

(85) 번역문제출일자 2006년01월06일

(65) 공개번호 10-2006-0117301

(43) 공개일자 2006년11월16일

(86) 국제출원번호 PCT/CN2004/000755

(87) 국제공개번호 WO 2005/003126

국제공개일자 2005년01월13일

(30) 우선권주장

60/484,668 2003년07월07일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US04882428 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

더 유니버시티 오브 홍콩

중국 홍콩 특별자치구 포크푸람 로드 엘리엇 홀
귀18

(72) 발명자

얌, 웡야, 비비안

중국, 홍콩, 시안 완 드라이브 23, 파인 그로브,
블록 6, 플랫 씨

코, 치치우

중국, 홍콩, 코울룽, 타이 록 츠이, 혹 춘 스트리트
39, 2층

(74) 대리인

이건주

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이옥주

(54) 감광변색성 디아릴에텐 함유 배위화합물 및 그의 제조방법

(57) 요약

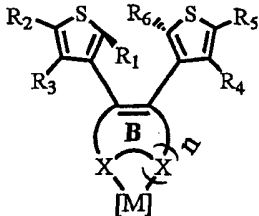
디아릴에텐-함유 리간드 및 그것의 배위화합물이 기술되었다. 상기 리간드는 UV 여기에 의해 감광변색성을 나타내고, 한편 상기 배위화합물은 UV 영역에서의 여기 및 상기 배위화합물의 특징인 저 에너지 흡수 밴드로의 여기에 의해 감광변색성을 나타내는데, 상기 배위화합물을 통해 광환화를 위한 여기 파장이 $\lambda \leq 340$ nm로부터 470 nm 이상까지 확장될 수 있다. 상기 화합물의 루미네센스 특성의 변환(Switching)은 감광변색 반응을 통해 얻어질 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

수용원자 M을 함유하는 배위결합 유닛[M]에 배위 결합되는 하나 이상의 공여 이종원자를 가지는 모노-사이클릭 고리구조 부분을 함유하고 다음의 화학식(1)으로 표현되는 디아릴에텐-함유 배위화합물인 감광변색 화합물:

[화학식 1]



여기서, 유닛 B는 페난트롤린 또는 폴리피리딘을 포함하고 2 개의 질소 원자 X를 함유하는 모노-사이클릭 고리 구조를 나타내고, n은 1이며, [M]은 수용원자 M을 함유하는 배위결합 유닛을 나타내며, R₁ 및 R₆는 각각 알킬기 또는 알콕시기를 나타내고, R₂ 내지 R₅는 각각 수소원자, 할로젠원자, 히드록실기, 알킬기, 알콕시기, 시아노기, 니트로기, 알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 페르플루오로알킬기, 아릴기, 시클로알킬기, 아릴카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 모노- 또는 디알킬아미노카르보닐기, 알킬카르보닐옥시기, 아릴카르보닐옥시기, 아릴옥시기, 알콕시카르보닐기, 및 아릴옥시카르보닐옥시기 중에서 선택되는 원자 또는 측기를 나타냄.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 수용 원자 M은 레늄(Ⅰ), 아연(Ⅱ), 루테튬(Ⅱ), 오스뮴(Ⅱ), 로듐(Ⅲ), 이리듐(Ⅲ), 금(Ⅲ), 구리(Ⅰ), 구리(Ⅱ), 백금(Ⅱ), 팔라듐(Ⅱ), 철(Ⅱ), 코발트(Ⅲ), 크롬(Ⅲ), 카드뮴(Ⅱ) 및 붕소(Ⅱ)로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 감광변색 화합물.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, R₁ 및 R₆는 메틸기를 나타내고, R₃ 및 R₄는 수소원자를 나타내는 것을 특징으로 하는 감광변색 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서, R₂ 및 R₅는 수소원자를 나타내는 것을 특징으로 하는 감광변색 화합물.

청구항 9

제1항에 있어서, R₂ 및 R₅는 메틸기를 나타내는 것을 특징으로 하는 감광변색 화합물.

청구항 10

제1항에 있어서, R₂ 및 R₅는 브롬원자를 나타내는 것을 특징으로 하는 감광변색 화합물.

청구항 11

제1항에 있어서, M이 레늄(Ⅰ)을 나타내는 것을 특징으로 하는 감광변색 화합물.

청구항 12

제1항에 있어서, M이 아연(Ⅱ)을 나타내는 것을 특징으로 하는 감광변색 화합물.

청구항 13

제1항에 있어서, M은 백금(Ⅱ)을 나타내는 것을 특징으로 하는 감광변색 화합물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 새로운 감광변색성 리간드(photochromic ligands) 및 그것의 배위화합물의 설계와 감광 작용에 관한 것이다. 이 감광변색성 리간드 및 그것의 배위화합물의 설계는 시스-디아릴에텐 구조에 기초하는데, 그 구조는 감광변색성 배위화합물을 형성하기 위해 수용원자와 배위결합하는 하나 이상의 공여 이원자(donor heteroatom s)를 함유하는 모노- 또는 폴리-사이클릭 고리 구조의 일부를 형성한다.

배경기술

[0002] 감광변색(photochromism)이란 "전자기파의 흡수에 의해 한 방향 또는 양방향으로 유도되며, 서로 다른 구별되는 흡수 스펙트럼을 갖는 두 상태를 가지는 단일 화학종의 가역적인 변형"이라고 정의된다. 따라서, 감광변색성 화합물은 흡수 특성, 굴절성 등과 같은 서로 다른 물리적인 성질을 갖는 적어도 두 개의 이성질체 형(isomeric forms)을 가지는 화합물이며, 정해진 파장에서의 광 여기(light excitations)에 의해 한 형태에서 다른 형태로 변화될 수 있는 화합물이다.

[0003] 감광변색성은 그것의 광학적 기록 장치 및 다른 광학 기능 장치에의 잠재적인 용도 때문에 많이 연구되어 왔다. 광학적 기록 물질로서 실용적으로 쓰이기 위해서는, 양 이성질체는 열적으로 안정해야하고, 가역적인 감광변색 반응성에 대해 탁월한 내구성을 가져야한다. 디아릴에텐은 이러한 특성들을 가지는 감광변색 화합물의 한 종류이고, 그래서 광학 기능 장치를 구성하기에 적합한 화합물의 한 종류이다. 연구된 디아릴에텐에서의 두 아릴기의 시스형은 일반적으로 플루오르화 알리시클릭기(fluorinated alicyclic group), 방향기, 무수기 및 말레이미드기(maleimide group)와 같은 상부 사이클로알켄 구조에 고정된다. 흡수 특성 등과 열 안정성에서의 두 이성질체간의 차이점은 별개로 하더라도, 감광변색 반응을 위해 조정되고 선택될 수 있는 그것들의 바람직한 여기 파장에서의 이용 가능성 또한 광학 기구 장치를 위한 물질의 설계에서 중요한 측면이다. 디아릴에텐 화합물에서 말레이미드 유도체와 같이 더 많은 π-결합 상부 사이클로알켄 구조를 가지면, 광환화가 가시광선 영역에서의 낮은 에너지 여기에 의해 진행된다는 것이 알려졌다.

[0004] 더 많은 정보는 미국 특허 제5,175,079호, 제5,183,726호, 제5,443,940호, 제 5,622,812호 및 제6,359,150호와 일본 특허 출원공개공보 제2-250877호, 제3-014538호, 제3-261762호, 제3-261781호, 제3-271286호, 제4-282378호, 제5-059025호, 제5-222035호, 제5-222036호, 제5-222037호, 제6-199846호, 제10-045732호, 제2000-072768호, 제2000-344693호, 제2001-048875호, 제2002-226477호, 제2002-265468호 및 제2002-293784호; 및 Irie et al.의 "Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of diarylethene Derivatives", Journal of Organic Chemistry, 1988, 53, 803-808, Irie et al.의 "Thermally Irreversible Photochromic Systems. A Theoretical Study", Journal of Organic Chemistry, 1988, 53, 6136-6138, 및 Irie의 "Diarylethenes for Memories and Switches", Chemical Review, 2000, 100, 1685-1716에서 찾을 수 있다. 본 발명의 감광변색성 화합물은 이러한 참고문헌들에 기술된 것과 같은 방식으로 쓰일 수 있다.

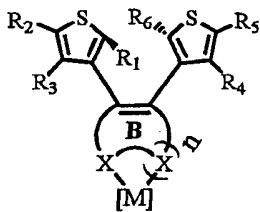
[0005] 본 발명은 감광변색 화합물에서의 디아릴에텐의 성질을 변형시키는 배위화합물의 용도에 관한 것이다. 이후에 기술되는 것들은 배위화합물 형성을 위해 페난트롤린(phenanthrolines), 피리딘(pyridines), 디아진(diazines), 트리아진(triazines), 폴리피리딘(polypyridines), 포르피린(porphyrins) 및 프탈로시아닌(phthalocyanines) 등과 같이 하나 이상의 공여 이종원자를 함유하는 모노- 또는 폴리-사이클릭 고리 구조의 일부인 상부 시클로알켄을 가지는 시스-디아릴에텐-함유 리간드의 설계, 합성 및 연구에 관한 보고서이다.

발명의 상세한 설명

[0006] 본 발명의 목적은 변형되고 민감해진 감광변색성을 나타낼 수 있는 새로운 종류의 디아릴에텐-함유 배위화합물을 제공하는 것이다. 본 발명의 감광변색 화합물은 배위화합물의 수용원자에 배위결합되는 하나 이상의 공여원자를 가지는 디아릴에텐을 함유하는 배위화합물이다. 에텐기가 헤테로사이클릭, 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 부분에 있는 배위화합물을 형성할 수 있는 공여 원자를 가지는 아무 디아릴에텐이라도 본 발명에 쓰일 수 있다. 아릴기의 성질에 대한 아무런 제한도 없으며, 그것들은 예를 들어 티에닐기(thienyl groups)와 같은 헤테로아릴기일 수 있다. 유사하게, 에텐-함유 헤테로사이클릭 리간드 부분과 배위결합될 수 있는 어떤 수용원자(acceptor atoms)라도 쓰일 수 있다.

[0007] 바람직한 형태에서, 상기 감광변색 배위화합물은 다음의 화학식으로 표현될 수 있다.

화학식 1



[0008] 여기서 유닛 B는 질소, 산소, 황, 인, 셀레늄과 같은 하나 내지 네 개의 공여 이종원자(heteroatoms) X를 가지는 페난트롤린, 피리딘, 디아진, 트리아진, 폴리피리딘, 포르피린 및 프탈로시아닌 등과 같은 모노- 또는 폴리-사이클릭 고리구조를 나타내고, n은 0에서 3까지의 정수이며, [M]은 레늄(rhenium)(I), 아연(II), 루테튬(ruthenium)(II), 오스뮴(osmium)(II), 로듐(rhodium)(III), 이리듐(iridium)(III), 금(III), 구리(I), 구리(II), 백금(II), 팔라듐(palladium)(II), 철(II), 코발트(III), 크롬(III), 카드뮴(II), 붕소(III) 등과 같은 수용원자 M을 함유하는 배위결합 유닛을 나타내고, R₁과 R₆은 각각 알킬기와 알콕시기를 나타내며, R₂ 내지 R₅는 각각 수소, 할로젠, 히드록실기, 알킬기, 알콕시기, 시아노기, 니트로기, 알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 페르플루오로알킬기, 아릴기, 시클로알킬기, 아릴카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 모노- 또는 디알킬아미노카르보닐기, 알킬카르보닐옥시기, 아릴카르보닐옥시기, 아릴옥시기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐옥시기 및 유사물의 그룹으로부터 선택되는 원자나 측기를 나타낸다. 일반적으로, 알킬 또는 알콕시기는 1 내지 약 20 개의 탄소 원자를 함유하고, 시클로알킬기는 3 내지 8 개의 탄소 원자를 함유하며, 아릴기는 6 내지 약 20 개의 탄소 원자를 함유한다.

[0010] 헤테로사이클릭 에텐 함유 리간드 부분을 함유하는 디아릴에텐의 화합물의 제한적이지 않은 예의 목록은 5,6-디티에닐-1,10-페난트롤린, 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타티에닐-5,10,15,20-테트라페닐 포르피린, 6,7-디티에닐-디피리도[3,2-a:2',3'-c]페나진 등을 포함한다.

[0011] 배위결합 유닛의 비제한적인 목록은 클로로트리카르보닐레늄(chlorotricarbonylrhenium)(I), 디티올아토징크(dithiolatozinc)(II), 디할로플래티늄(dihaloplatinium)(II), 비피리딜플래티늄(bipyridylplatinum)(II), 비스[비피리딜]-루테튬(II), 디포스피노코퍼(diphosphinocopper)(I), 비피리딜코퍼(bipyridylcopper)(I) 등을 포함한다.

[0012] 본 발명에서 배위화합물의 순수한 유기 대응부(pure organic counterparts)(자유 리간드)로부터 배위화합물을 형성하는 것의 이점 중의 하나는 디아릴에텐 부분의 광환화(photocyclization)의 여기 파장이 λ ≥ 340 nm 로부터 더 낮은 에너지 로까지 확장되어, 감광변색성 정반응(forward reaction)이 배위화합물의 저-에너지 흡수 특

성을 이용함으로써 가시광선 여기에 의해 일어날 수 있다는 것이다. 게다가, 감광변색 반응은 상기 배위화합물의 광루미네센스 성질의 특성을 변화시키는데 사용될 수 있다.

실시예

[0020] 실시예 1

[0021] 도 1에 도시된 합성경로에 따라 리간드(L1)는 팔라듐 촉매, Pd(PPh₃)₄, 및 탄산나트륨의 존재하에서 물과 THF의 불균질 혼합물 내에서 2.5 당량의 2,5-디메틸-3-티에닐붕산 및 5,6-디브로모-1,10-페난트롤린의 스즈키 교차-커플링 반응(Suzuki cross-coupling reactions)에 의해 합성된다. 313 nm의 빛으로 (L1)를 여기시켜서 광환화물에 해당하는 개방형을 만들었다. 벤젠 용액 내의 (L1)의 개방형 및 폐쇄형의 오버레이드 흡수 스펙트럼은 도 2에 도시되었다.

[0022] 클로로트리카르보닐레늄(1) 착화합물과의 배위결합에 의해서, 대응하는 착화합물(1)의 개방형은 $\lambda \leq 340$ nm에서의 리간드 내 흡수(intraligand absorptions) 및 $\lambda \leq 480$ nm에서의 금속-리간드 전하 전달(metal-to-ligand charge transfer, MLCT) 흡수 특성(characteristic)의 여기에 의해 광환화를 거친다. (L1) 및 착화합물(1)의 전자 흡수 데이터는 표 1에 요약되어 있다. 이들 착화합물의 폐쇄형은 열 역반응을 거친 것으로 확인되었다. 폐쇄형의 반감기가 측정되었고 표 2에 요약되어 있다. (L1) 및 그것의 레늄 착화합물(1)의 광환화(photocyclization) 및 광환화역반응(photo-cycloreversion)에서의 양자방출은 표 3에 요약되어 있다.

표 1

[0023]

화합물	형	흡수(벤젠 중에서)	
		λ_{abs}	$\epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
(L1)	개방형	304	(8670)
(L1)	폐쇄형	366, 510, 540	(24340), (4050), (3860)
(1)	개방형	338, 396	(4930), (4690)
(1)	폐쇄형	390, 546, 580	(36670), (5390), (5050)

표 2

[0024]

화합물	20°C에서 반감기($t_{1/2}$)	60°C에서 반감기($t_{1/2}$)
(L1)	143시간	222분
(1)	77.7시간	79.3분

표 3

[0025]

화합물	광화학 양자 방출/ Φ			
	광환화 ^a		광환화역반응	
	Φ_{313}	Φ_{440}	Φ_{365}	Φ_{510}
(L1)	0.486	0	0.123	0.029
(1)	0.552	0.648	0.028	0.009

[0026] ^a 보고된 값들은 감광변색 활성형, 즉 반-평행형(anti-parallel configuration)에 대한 비율로 보정되었다.

[0027] 개방형 및 폐쇄형의 광루미네센스 특성이 측정되었다. 도 5 및 6은 298 K의 벤젠 및 77 K의 EtOH-MeOH 유리(4: 1 v/v)에서의 착화합물(1)의 개방형 및 폐쇄형의 오버레이드 방출 스펙트럼이다. 착화합물(1)의 방출은 개방형으로부터 폐쇄형으로 광환화됨에 따라 금속-리간드 전하 전달(MLCT) 인광(phosphorescence)으로부터 리간드-중심(ligand-centered, LC) 인광으로 변화한다는 것이 확인되었다. 이것은 방출 특성이 감광변색 반응에 의해 변화한다는 것을 의미한다. 표 4에 리간드(L1) 및 착화합물(1)의 방출 데이터를 요약하였다.

표 4

[0028]	화합물	매질 (T/K)	방출	
			$\lambda_{em}^a / nm (\lambda_0 / \mu s)$	
			개방형	폐쇄형
(LI)	벤젠(298)		383(<0.1)	644 (<0.1)
	유리 ^b (77)	- ^c		577 (5.2)
(1)	벤젠(298)		595(0.26)	626 (<0.1)
	유리 ^b (77)		535(7.2)	620 (6.4)

[0029] ^a 355nm에서 여기 파장. 최대 방출은 보정된 값이다.

[0030] ^b EtOH-MeOH(4:1, v/v)

[0031] ^c 비방출

[0032] 실시예 2

[0033] (LI)를 디티올아토징크(II) 착화합물에 배위결합시키자, 대응하는 착화합물(2), (3), (4)의 개방형들이 $\lambda \leq 340$ nm에서 여기되어 광환화를 겪었다. 도 7은 $\lambda = 300$ nm에서 여기된 착화합물(4)의 흡수 스펙트럼 변화를 보여준다. 착화합물(2), (3), (4)의 개방형 및 폐쇄형의 최대 전자 흡수는 표 5에 요약되어 있다.

표 5

[0034]	착화합물	형	최대 흡수(벤젠 내에서)
			λ_{abs} / nm
	(2)	개방형	302, 326, 378
	(2)	폐쇄형	366, 382, 536, 576
	(3)	개방형	302, 326, 382
	(3)	폐쇄형	366, 382, 538
	(4)	개방형	302, 336, 396
	(4)	폐쇄형	366, 384, 542, 584

[0035] 당업자라면 본 발명의 사상과 범위를 벗어남이 없이 본 발명에 여러가지 변형이 가능하다는 것을 인식할 것이다. 여기에 기술된 실시예들은 발명을 자세히 설명하려는 목적이지만 그것을 제한하려는 것은 아니다.

산업상 이용 가능성

[0036] 본 발명에 의해 변형되고 민감해진 감광변색성을 나타낼 수 있는 새로운 종류의 디아릴에텐-함유 배위화합물이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 실시예와 같이 5,6-디티에닐-1,10-페난트롤린 및 그것의 클로로트리카르보닐레늄(I) 및 디티올아토징크(II) 화합물을 이용한 디아릴에텐-함유 리간드 및 그것의 배위화합물의 대표적인 합성 경로를 보여준다.

[0014] 도 2는 개방형(-) 및 폐쇄형(--) 디아릴에텐-함유 질소 공여자 리간드 (L1)의 오버레이드 전자흡수 스펙트럼을 보여준다.

[0015] 도 3은 개방형(-) 및 폐쇄형(--) 디아릴에텐-함유 배위화합물(1)의 오버레이드 전자흡수 스펙트럼을 보여준다.

[0016] 도 4는 설명된 것과 같이 5,6-디티에닐-1,10-페난트롤린 및 그것의 클로로트리카르보닐레늄(I) 화합물을 이용한 (a) 디아릴에텐-함유 리간드 및 (b) 그것의 배위화합물의 감광변색반응을 보여준다.

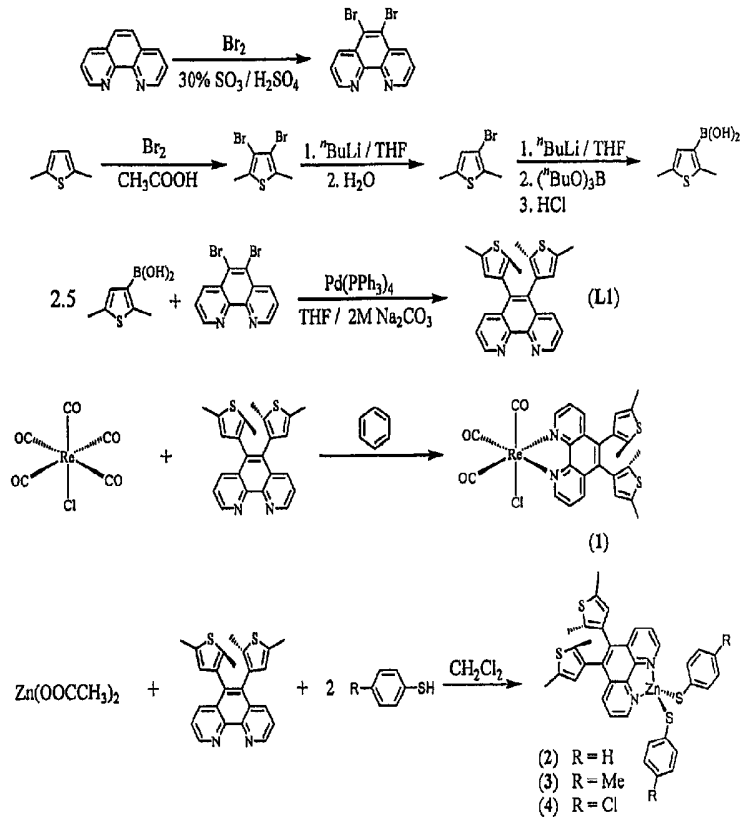
[0017] 도 5는 298 K에서 벤젠 용액 내의 (1)의 개방형(-) 및 폐쇄형(--) 오버레이드 보정 방출 스펙트럼을 보여준다.

[0018] 도 6은 77K에서 EtOH-MeOH (4: 1 v/v) 유리 내의 (1)의 개방형(-) 및 폐쇄형(--)의 오버레이드 보정 방출 스펙트럼을 보여준다.

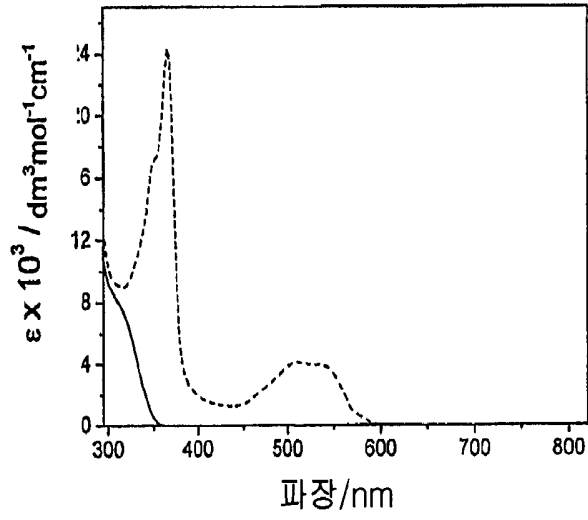
[0019] 도 7은 X = 300 nm에서의 여기 상태에서 벤젠 속의 착화합물(4)의 흡수 스펙트럼 변화를 보여준다.

도면

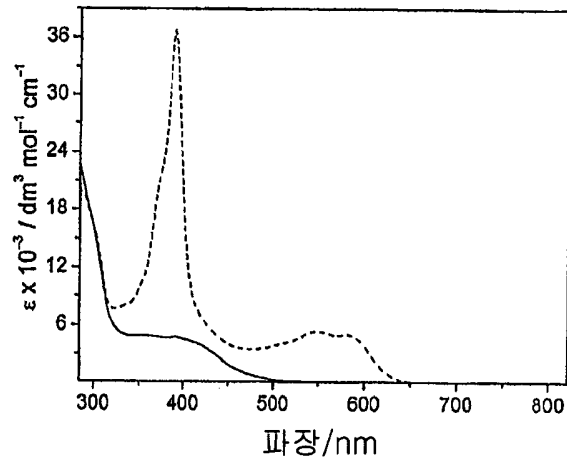
도면1



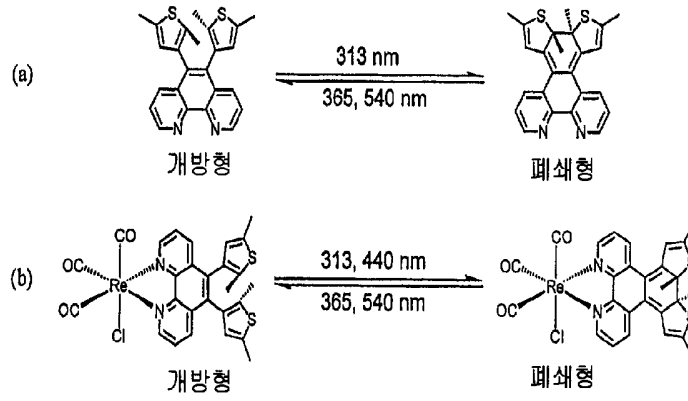
도 2



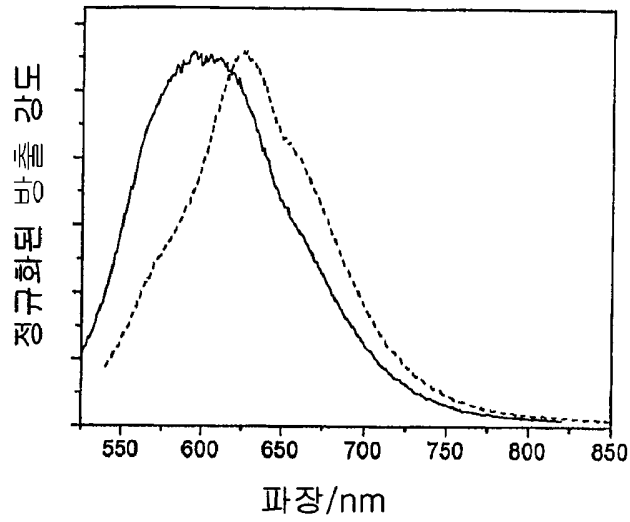
도 3



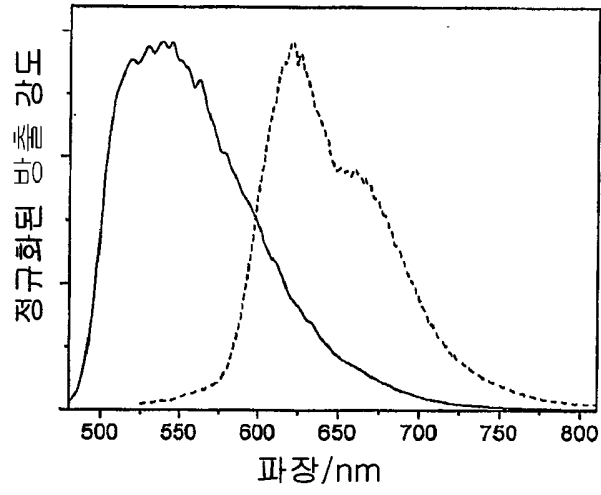
도 14



도 15



도면6



도면7

