(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0085483
(43) 공개일자 2011년07월27일

(51) Int. Cl.
C07D 323/00 (2006.01) *G01N 33/22* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0005298
(22) 출원일자 2010년01월20일
심사청구일자 2011년01월14일

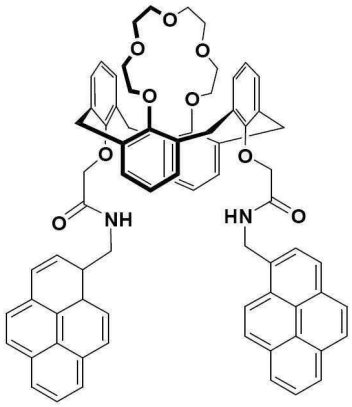
(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김종승
경기도 성남시 분당구 수내동 파크타운 롯데아파트 130동 240호
이영훈
부산광역시 수영구 광안2동 134-39번지 8통 3반
김상훈
서울특별시 은평구 응암3동 626-56호
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 니트로아로마틱류 폭발물질 검출용 화합물 및 이를 이용한 검출 방법

(57) 요 약

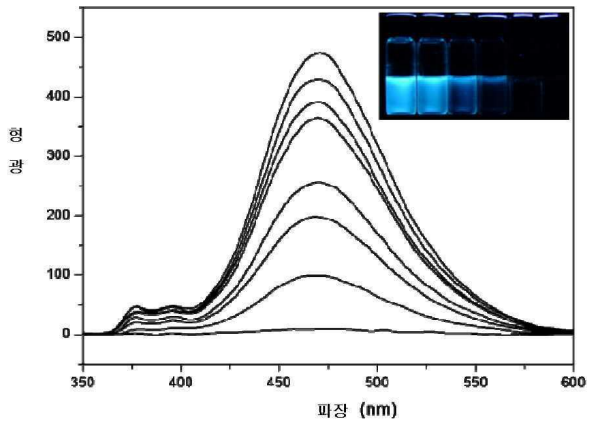
본 발명은 형광 화학센서에 관한 것으로서, 하기의 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 제공한다.



(1)

본 발명의 형광 화학센서를 이용하면, 니트로벤젠, 1,3-디니트로벤젠, 2,6-디니트로톨루엔, 1,3,5-트리니트로벤젠 및 2,4,6-트리니트로톨루엔과 같은 니트로아로마틱류 폭발물질을 효과적으로 검출할 수 있다.

대 표 도 - 도1

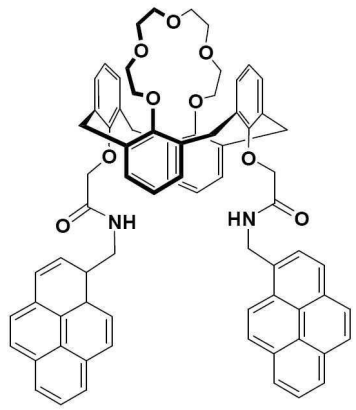


특허청구의 범위

청구항 1

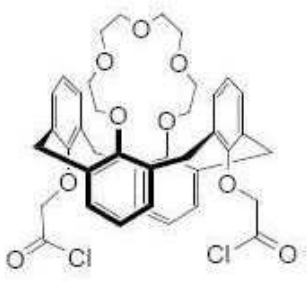
하기의 화학식 1로 표시되는 니트로아로마틱류 폭발물질 검출용 화합물:

(화학식 1)



청구항 2

하기 화학식 (2)의 화합물을 출발 물질로 하여 제1항의 화합물을 제조하는 방법:

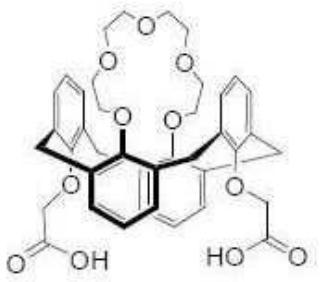


(2)

청구항 3

제2항에 있어서,

하기 화학식 (3)의 화합물을 출발 물질로 하여 상기 화학식 (2)의 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 화합물을 제조하는 방법:



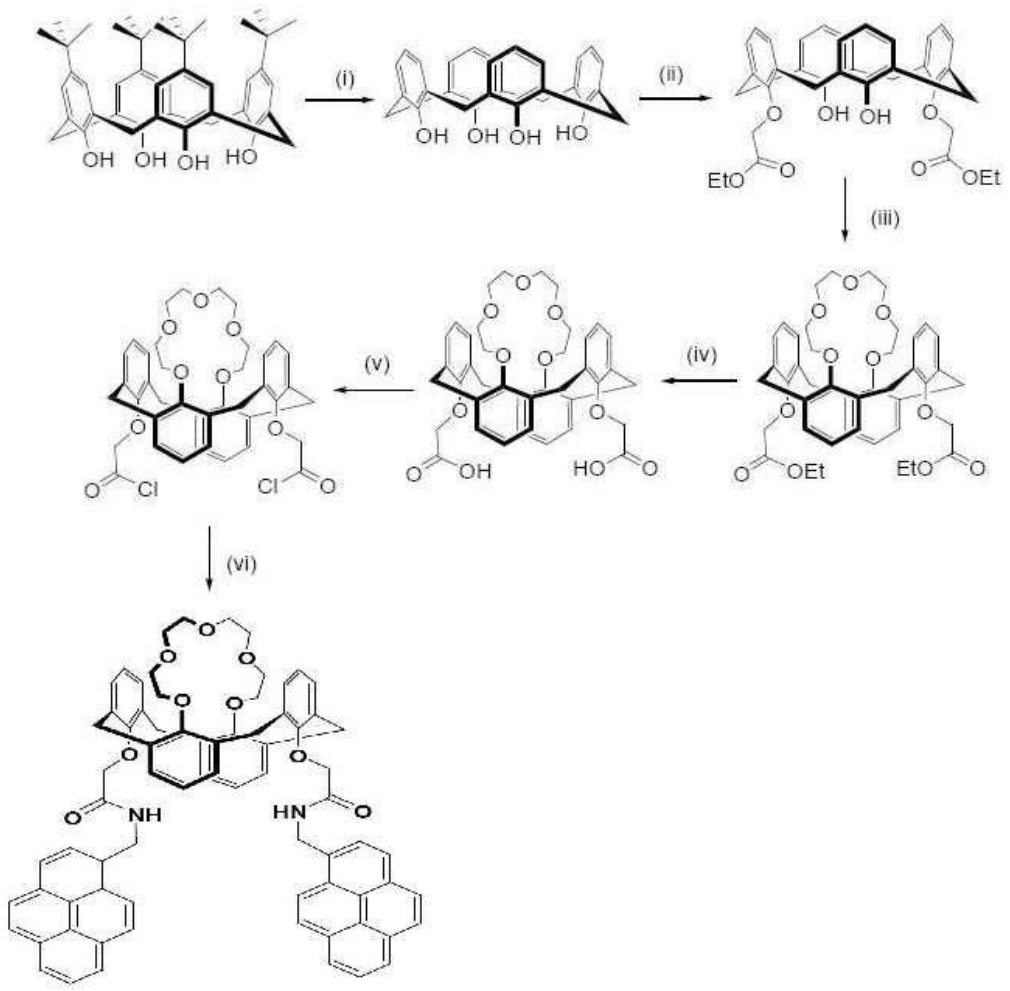
(3)

청구항 4

제3항에 있어서,

하기 반응식 (1)에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는 제1항의 화합물을 제조하는 방법:

(반응식 1)



청구항 5

제1항의 화합물을 이용하여 니트로아로마틱류 폭발물질을 검출하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 니트로아로마틱류 폭발물질은 벤젠고리의 탄소원자에 전자 끄는 기가 결합된 것을 특징으로 하는 폭발물질을 검출하는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 니트로아로마틱류 폭발물질은 니트로벤젠, 1,3-디니트로벤젠, 2,6-디니트로톨루엔, 1,3,5-트리니트로벤젠 및 2,4,6-트리니트로톨루엔로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 니트로아로마틱류 폭발물질을 검출하는 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 화합물와 니트로아로마틱류 폭발물질의 결합에 의한 형광 변화에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 니트로아로마틱류 폭발물질을 검출하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 형광 변화 측정의 여기 파장은 300nm 내지 400nm인 것을 특징으로 하는 니트로아로마틱류 폭발물질을 검출하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

형광의 중심파장은 450nm 내지 500nm에 존재하는 것을 특징으로 하는 니트로아로마틱류 폭발물질을 검출하는 방법.

청구항 11

제1항에 따른 화합물을 이용한 니트로아로마틱류 폭발물질을 검출용 형광 화학 센서.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 형광 화학센서에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 니트로아로마틱류 폭발물질을 검출할 수 있는 형광 화학센서 및 이를 이용하여 니트로아로마틱류 폭발물질을 검출하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폭발물을 빠르고 정확하게 검출하는 기술은 생명과 재산의 보호, 환경의 정화, 지뢰밭의 복원 및 범죄수사의 분야 등에서 널리 요구된다. 트리니트로아로마틱류(Trinitroaromatics)는 높은 폭발성과 환경 오염물질로 널리 알려져 있다. 예를 들어 전쟁지역의 토양과 지하수 및 군수시설은 이러한 독성물질을 위험수준 이상으로 포함할 수 있다. 지하수와 미폭발 근접 지역의 토양에 대한 트리니트로아로마틱류 농도는 각각 500ppb과 1,000-5,000ppm을 초과할 수 있다. 널리 이용되고 있는 트리니트로아로마틱류 폭발물질인 2,4,6-트리니트로톨루엔(2,4,6-trinitrotoluene, TNT)은 독성을 가지고 있으며, 섭취되거나 흡입되는 경우에는 피부 자극, 비정상적인 간(liver)의 작용을 유발할 수 있다. 또한 TNT는 남성의 생식력에 부정적인 영향을 끼치고, 최근에는 발암물질의 가능성도 있는 것으로 알려졌다. 따라서, 미국 환경 보호 기관(US Environmental Protection Agency, EPA)은 음용수의 TNT 허용 농도를 2ppb로 지정한 바 있다. 최근에는 폭발물질류 검출을 위하여 다양한 분석 장비가 개발되었는데, 기체 크로마토그래피-질량 스펙트로스코피(GC-MS) 표면 강화 라만 스펙트로스코피(surface enhanced Raman spectroscopy), X-선 이미징(X-ray imaging), 핵 사중극 공명(nuclear quadrupole resonance), 열 및 빠른 중성자 분석(thermal and fast neutron analysis), 이온 이동도 스펙트로메트리(ion mobility spectrometry) 등이 그 예이다. 이러한 분석방법은 폭발물질류에 내재하는 산화환원 활성에 기인하는 전기화학적 방법을 통해서 분석이 이루어진다. 이러한 분석 방법들은 높은 효율과 많은 경우에 놀라운 감도를 보이지만 대체로 장비의 가격이 높고 휴대성이 낮다. 따라서, 가격이 낮고 사용이 편리한 검출장치에 대한 요구가 여전히 남아 있다. 이러한 점에서 형광에 기초한 화학센서는 유망한 대체 기술 중 하나이다. 형광에 기초한 검출 방법은 다른 방법들에 비하여 감도, 선택성, 실시간 모니터링 등과 같은 몇 가지 장점을 가진다.

[0003] 최근까지 니트로아로마틱류를 검출하기 위한 형광 센서 물질 개발에 많은 노력이 이루어졌다. 예를 들어, 형광 기능의 고분자, 발광 고분자 나노입자 또는 형광 실리콘 나노입자 등이 합성되었고, 형광 스펙트럼에 의하여 트리니트로아로마틱류를 검출할 수 있음을 확인 받았다. 그러나, 니트로아로마틱류의 검출을 위해 이용되는 단일 분자 시스템에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 본 발명의 연구자들은 최근에 이러한 화학종들을 검출할 수 있는 몇 가지 비색법 시스템(colorimetric systems)에 대하여 발표한 바 있다. 그러나, 분석이 색 변화에 의존하므로 이러한 시스템의 감도는 상대적으로 낮았다. 목적 게스트 분자(targeted guest molecule)와 반응하는 화학센서의 형광특성에서의 검출물-유도 변화를 이용하게 하는 몇 가지 메커니즘이 있다. 이러한 메커니즘은 광-유도 전자 전달(photo-induced electron transfer, PET), 형광 공명 에너지 전달(fluorescence resonance energy transfer, FRET), 엑시머/엑시플렉스(excimer/exciplex) 형성 또는 소멸, 광 유도 전하 전달

(photoinduced charge transfer, PCT) 등이다. 적절하게 구성된 다이메릭 파이렌류(dimeric pyrenes)는 특별히 흥미로운 형광물질 세트이다. 이들은 모노머와 엑시머 발광 사이의 흥미로운 형광 관계가 정립되었고, 이는 2개의 파이렌 사이의 강한 π-π 상호작용에 기인한다. 멀티-파이네닐(multi-pyrenyl) 그룹의 엑시머/모노머와 관련된 레이셔메트리(ratiometry)에 대하여 최근 연구가 이루어졌고, 다양한 게스트 분자를 효과적으로 검출하는 것으로 알려졌다. 그러나, 유기 니트로 물질들을 검출하기 위한 파이렌 유도체의 형광 검출 시스템은 현재까지 개발되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 니트로아로마틱류 폭발물질을 효과적으로 검출할 수 있는 화합물을 제공하는 것이다.

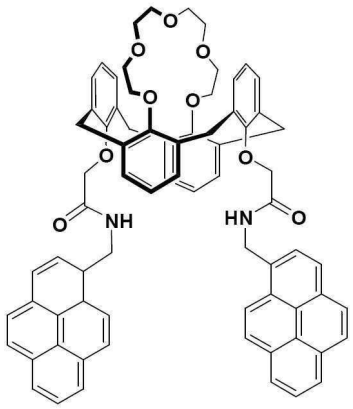
[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 형광 화학센서의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 상기 형광 화학센서를 이용하여 니트로아로마틱류 폭발물질을 검출하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

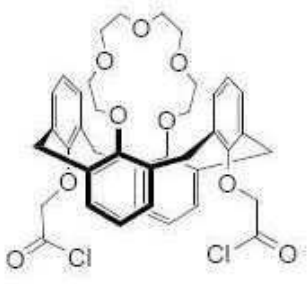
[0007] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여, 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0008] (화학식 1)



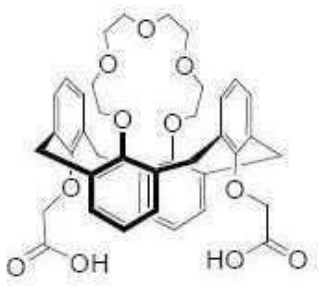
[0009]

[0010] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여, 하기 화학식 (2)의 화합물을 출발 물질로 하여 상기 화학식 (1)의 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.



[0011] (2)

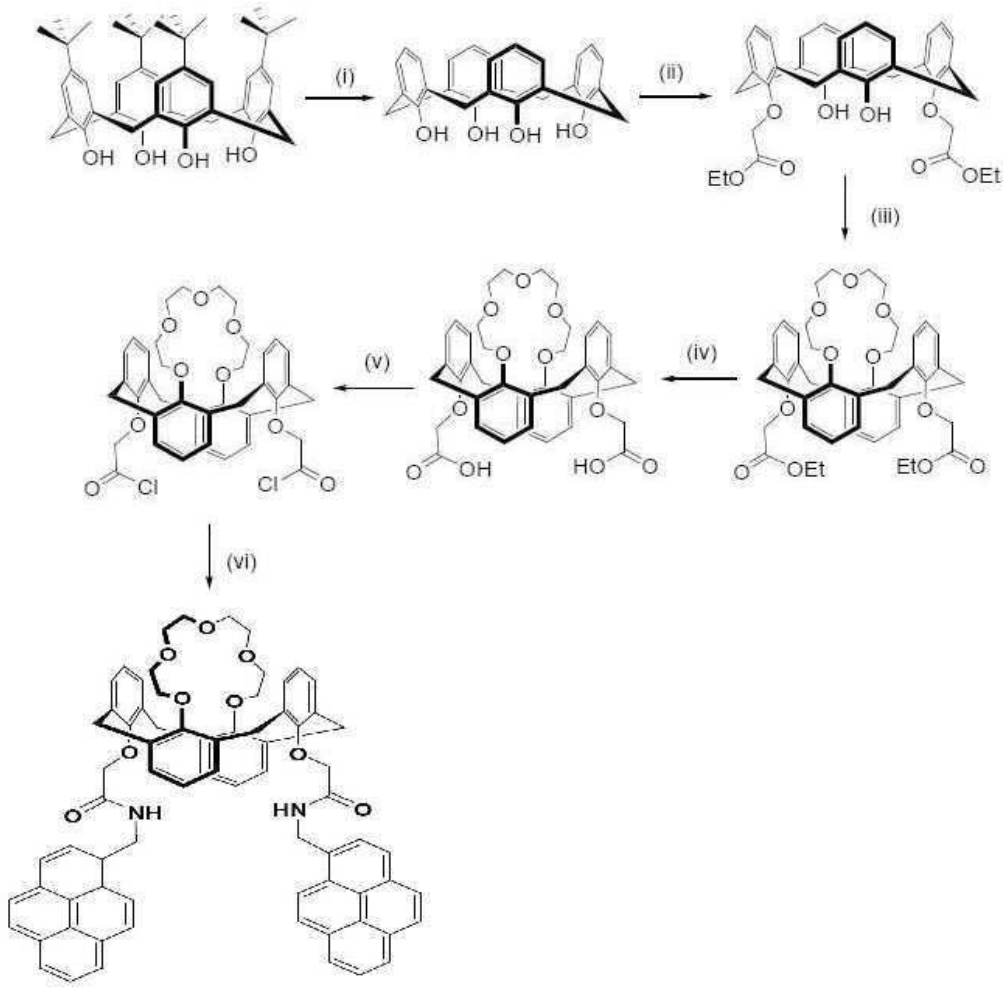
[0012] 본 발명의 일실시예에 의하면, 하기 화학식 (3)의 화합물을 출발 물질로 하여 상기 화학식 (2)의 화합물을 제조할 수 있다.



[0013] (3)

[0014] 또한 본 발명의 일실시예에 의하면, 하기 반응식 (1)에 따라 상기 화학식 (1)의 화합물을 제조하는 것이 바람직하다.

[0015] (반응식 1)



[0016]

[0017] 본 발명은 상기 세 번째 과제를 달성하기 위하여, 상기 화학식 (1)의 화합물을 이용하여 니트로아로마틱류 폭발물질을 검출하는 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 니트로아로마틱류 폭발물질은 벤젠고리의 탄소원자에 전자 끄는 기가 결합될 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 니트로아로마틱류 폭발물질은 니트로벤젠, 1,3-디니트로벤젠, 2,6-디니트로톨루엔, 1,3,5-트리니트로벤젠 및 2,4,6-트리니트로톨루엔로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 화합물와 니트로아로마틱류 폭발물질의 결합에 의한 형광 변화에 의해 이루어질 수 있으며, 이때, 형광 측정의 여기 파장은 300nm 내지 400nm인 것이 바람직하고, 형광의 중심파

장은 450nm 내지 500nm에 존재할 수 있다.

[0021] 본 발명은 상기 네 번째 과제를 달성하기 위하여, 상기 화학식 (1)에 따른 화합물을 이용한 니트로아로마틱류 폭발물질을 검출용 형광 화학 센서를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 형광 화학센서를 이용하면, 니트로벤젠, 1,3-디니트로벤젠, 2,6-디니트로톨루엔, 1,3,5-트리니트로벤젠 및 2,4,6-트리니트로톨루엔과 같은 니트로아로마틱류 폭발물질을 효과적으로 검출할 수 있다. 또한 본 발명의 형광 화학센서는 스펙트럼럼 분석기를 이용하지 않고도 육안으로 형광의 변화를 관찰할 수 있으므로 휴대가 가능한 형광 화학센서의 제조에 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 TNT의 첨가량을 증가시키며 20μM의 화합물 L이 용해된 CH_3CN 용액을 적정(titration)하는 과정에서 형광의 소멸과 시각적인 변화를 관찰한 것이다.

도 2는 TNB의 첨가량을 증가시키며 20μM의 화합물 L이 용해된 CH_3CN 용액을 적정(titration)하는 과정에서 형광의 소멸과 시각적인 변화를 관찰한 것이다.

도 3은 TNB(a)와 TMT(b)의 첨가량을 증가시키며 20μM의 화합물 L이 용해된 CHCl3 용액을 적정(titration)하는 과정에서 형광의 소멸과 시각적인 변화를 관찰한 것이다.

도 4는 본 발명에 이용된 니트로아로마틱 화합물을 나타낸 것이다.

도 5는 게스트 분자를 첨가하며 형광 세기의 감소를 측정하여 소멸 효율을 나타낸 것이다.

도 6은 CH3CN에 0.005μM의 농도로 용해된 화합물 L에 대하여 다양한 TNT 농도에서 형광의 변화를 나타낸 것이다.

도 7은 화합물 L-TNT 착물의 결정 구조를 나타낸 것이고, 도 8은 고체 상태의 화합물 L-TNT 착물을 다양한 각도로 나타낸 것이다.

도 8은 고체 상태의 화합물 L-TNT 착물을 다양한 각도로 나타낸 것이다.

도 9는 $CDCl_3$에 5mM 농도로 용해된 화합물 L에 대하여 ^{1}H-NMR 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다.

도 10은 CHCl3에 20μM 농도로 용해된 화합물 L에 TNT를 0, 1, 5, 10, 30, 50, 90, 125, 250, 375, 500당량 첨가하며 측정한 자외선-가시광선 스펙트럼 결과와 관찰된 색 변화이고, 도 11은 CHCl3에 20μM 농도로 용해된 화합물 L에 TNB를 0, 1, 3, 5, 10, 30, 50, 90, 150, 300, 600당량 첨가하며 측정한 자외선-가시광선 스펙트럼 결과와 관찰된 색 변화이다.

도 12는 최적화된 화합물 L-X의 구조이다.

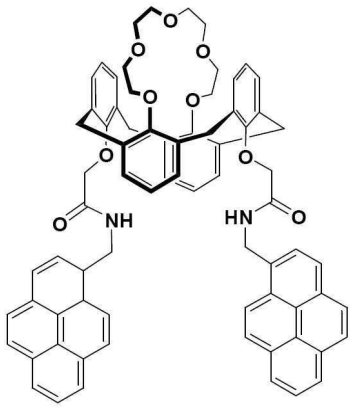
도 13은 화합물 L-벤젠, 화합물 L-톨루엔, 화합물 L-니트로벤젠, 화합물 L-TNT의 계산된 분자 오비탈이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0025] 본 발명은 형광 화학센서에 관한 것으로서, 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0026] (화학식 1)



[0027]

[0028] 본 발명의 연구자들은 칼릭스[4]아렌(calix[4]arene) 유도체에 결합된 발광 파이렌아미드(pyreneamide)에 대한 연구를 진행하였고, 트리니트로아로마틱류(trinitroaromatics)을 검출하는 문제를 해결하고자 하였다. 본 발명에서는 2,4,6-트리니트로톨루엔(2,4,6-trinitrotoluene, TNT)이나 1,3,5-니트로벤젠(1,3,5-trinitrobenzene, TNB)과 같은 전통적인 니트로아로마틱 폭발물질을 효과적이고도 높은 감도로 검출할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

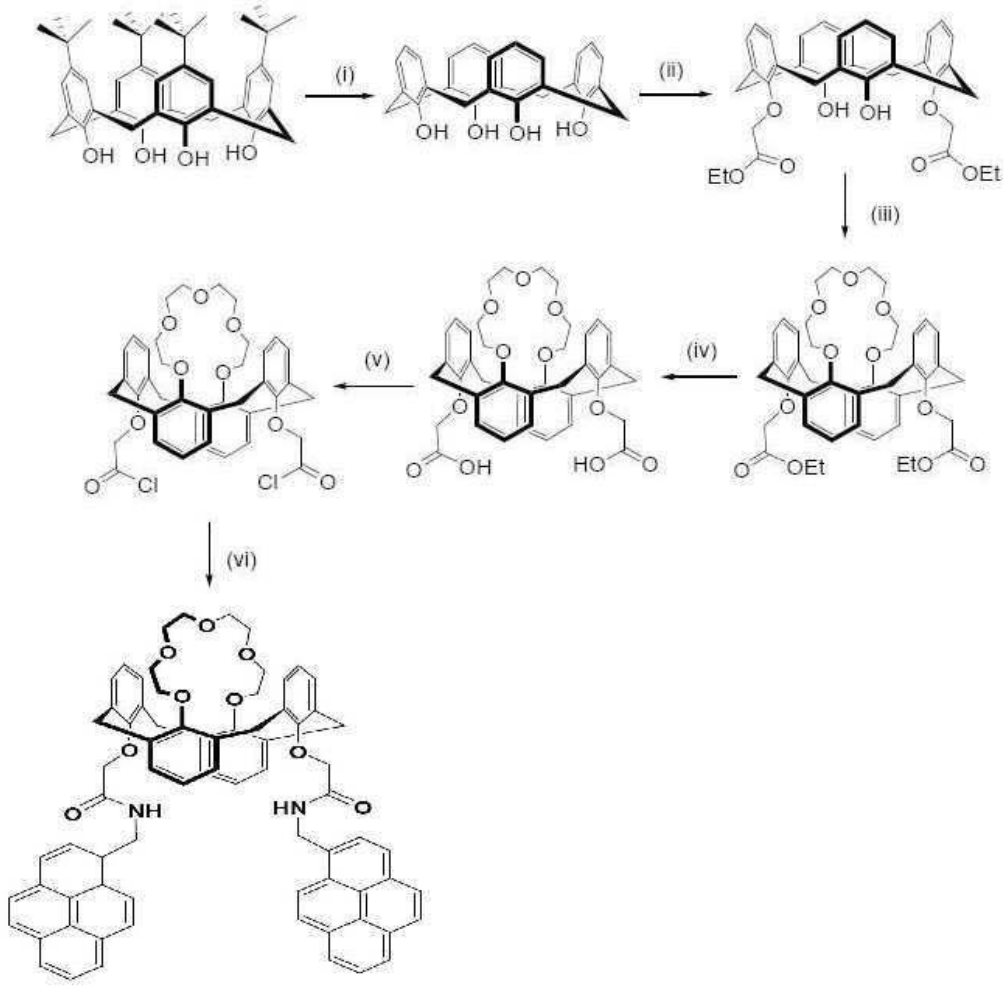
[0029] 본 명세서에서는 X-선 결정학으로 얻어진 상기 화학식 1로 표시되는 칼릭스[4]아렌-크라운-5(calix[4]arene-crown-5, 이하, '화합물 L'이라 한다)과 TNT 사이의 supramolecular 상호작용을 실험 데이터로 제시한다.

[0030] 또한 상당히 질화(nitrated)된 다른 전자-부족 아로마틱류(electron-deficient aromatics) 뿐 아니라, 이러한 검출대상 물질도 화합물 L의 파이렌 형광의 효과적인 소멸이 일어나고, 아세토니트릴에서 낮은 ppb 수준으로 검출될 수 있다는 것을 보여준다.

[0031] 본 발명자들은 하기 실시예 1에 기재된 방법에 따라 본 발명에 따른 비스-파이렌-어펜디드 1,3-얼터네이트 칼릭스[4]아렌 리셉터(bis-pyrene-appended 1,3-alternate calix[4]arene receptor, 화합물 L)를 합성하였다. 종래의 연구결과에서는 가교 폴리에테르(bridging polyether)가 구조에 중요한 역할을 담당하였고, 칼릭스[4]아렌 코어의 형태(conformation)를 고정시키는 것에 기여하였고, 2개의 파이렌 치환체를 리셉터 앙상블(receptor ensemble)의 동일한 면으로 방향지웠다.

[0032] **실시예 1: 화합물의 제조**

[0033] 하기 반응식에 따라 본 발명에 따른 화합물을 제조하였다.



[0034]

[0035] 상기 반응식에서, (i)은 $AlCl_3$, 페놀, 톨루엔, (ii)는 에틸브로모아세테이트, K_2CO_3, CH_3CN, 환류, (iii)은 2,2'-(2,2'-옥시비스(에탄-2,1-다이일)비스(옥시))비스(에탄-2,1-다이일)비스(4-메틸 벤젠 설포네이트), Cs_2CO_3, CH_3CN, 환류, (iv)는 NaOH, 테트라하이드로퓨란/에탄올/물(1:2:1), 환류, (v)는 $SOCl_2$, 톨루엔, (vi)은 파이렌-1-일메탄아민하이드로클로라이드, Et_3N, 테트라하이드로퓨란이다.

[0036] **시험예 : 형광 특성 분석**

[0037] 도 1은 TNT의 첨가량을 증가시키며 20μM의 화합물 L이 용해된 CH_3CN 용액을 적정(titration)하는 과정에서 형광의 소멸과 시각적인 변화를 관찰한 것이다. 여기(excitation)에 이용된 파장은 343nm이고, 위쪽 방향에서 아래쪽 방향의 그래프로 내려오면서 0, 1, 5, 10, 30, 50, 100, 300당량의 TNT가 사용되었다.

[0038] 도 2는 TNB의 첨가량을 증가시키며 20μM의 화합물 L이 용해된 CH_3CN 용액을 적정하는 과정에서 형광의 소멸과 시각적인 변화를 관찰한 것이다. 여기(excitation)에 이용된 파장은 343nm이고, 위쪽 방향에서 아래쪽 방향의 그래프로 내려오면서 0, 1, 5, 10, 30, 50, 100, 300당량의 TNB가 사용되었다.

[0039] 도 1 및 도 2를 참조하면, 화합물 L은 CH_3CN에서 343nm로 조사되었을 때, 모노머(em = 375nm) 및 엑시머(em = 470nm) 발광을 모두 나타낸다. 이러한 발광 특성(모노머와 엑시머 밴드 모두)은 TNT 또는 TNB가 첨가되면 소멸된다.

[0040] 도 3은 TNB(a)와 TMT(b)의 첨가량을 증가시키며 20μM의 화합물 L이 용해된 $CHCl_3$ 용액을 적정(titration)하는 과정에서 형광의 소멸과 시각적인 변화를 관찰한 것이다. 여기(excitation)에 이용된 파장은 343nm이고, 위쪽 방향에서 아래쪽 방향의 그래프로 내려오면서 0, 1, 5, 10, 30, 50, 100, 300당량의 TNT와 TNB가 사용되었다.

[0041] 도 3을 참조하면, 유사한 형광의 소멸현상이 $CHCl_3$에서도 관찰된다. 검출대상물질에 의한 발광이 세기 감소는 전자-주게(파이렌)와 전자-받게(quencher) 간에 전하 전달 착물을 형성하기 때문이다. 이러한 메커니즘의 결정은 본 발명의 연구자들이 종래에 발표한 실험결과와도 일치하는데, 열역학적으로 우세한 형광물질과 퀘엔처의 엑시프렉스 형성이 개별전자의 강한 커플링과 관련되고, 이는 싱그렛(singlet) 상태로 여기된 형광의 비활성화를 유도하기 때문이다.

[0042] 도 4는 본 발명에 이용된 니트로아로마틱 화합물을 나타낸 것이다. 본 발명에서는 도 4에 나타낸 바와 같은 아로마틱 화합물들이 용해된 CH_3CN 용액에서 여기 파장 343nm를 이용하여, 화합물 L의 형광 특성 효과를 연구하였다.

[0043] 도 5는 게스트 분자를 첨가하며 형광 세기의 감소를 측정하여 소멸 효율을 나타낸 것이다. 화합물 L:게스트=1:10이고, 용매는 CH_3CN이며, 여기 파장은 343nm이고, 분석 파장은 470nm였다. NB는 니트로벤젠(nitrobenzene), DNB는 1,3-디니트로벤젠(1,3-dinitrobenzene), DNT는 2,6-디니트로톨루엔(2,6-dinitrotoluene), TNB는 1,3,5-트리니트로벤젠(1,3,5-trinitrobenzene), TNT는 2,4,6-트리니트로톨루엔(2,4,6-trinitrotoluene)을 나타낸다.

[0044] 도 5를 참조하면, 전자가 부족한 아로마틱 물질의 대부분이 형광의 소멸을 보인다. 반면에 톨루엔, 벤조익 에시드, 에틸 벤조에이트, 벤조니트릴, 페닐티오시아네이트(phenylthiocyanate)와 같이 전자가 중성에 가깝거나 전자가 남는 아로마틱 물질들은 형광의 소멸을 거의 유발하지 않는다. 이러한 현상은 제시된 메커니즘과 완전히 일치하며, 니트로아로마틱 검출대상 물질은 전하 전달의 결과로 형광 소광자(quencher)로 작용한다. 벤젠이나 톨루엔에 니트로기와 같은 전자를 끄는 기의 개수가 많아지면 형광의 소멸 정도가 더욱 강해지는데, 이는 파이렌 서브유닛과 전자 받게 간의 전하 전달이 강해진다는 가정과 잘 일치한다. 본 발명에 따른 화합물 L의 TNT에 대한 감도를 측정하기 위하여 레셉터와 검출 대상물질의 농도는 모두 낮게 설정한 상태에서 CH_3CN 용액에서 형광적정(fluorescence titration)을 수행하였다.

[0045] 도 6은 CH_3CN에 0.005μM의 농도로 용해된 화합물 L에 대하여 다양한 TNT 농도에서 형광의 변화를 나타낸 것이다. 여기 파장은 343nm였다. 도 6을 참조하면, 이러한 특별한 화학센서는 CH_3CN 용액에서 감도를 약 1.1ppb 이하의 수준으로 유지할 수 있었다. 미국의 경우 음용수에서 TNT 허용 농도가 2.0ppb인 것을 감안하면, 이러한 감도는 매우 우수한 것임을 알 수 있다.

[0046] 칼릭스-기초 센서인 화합물 L과 TNT간의 상호작용에 대한 정보를 얻기 위하여 단일 결정 X-선 회절 분석을 수행하였다. 상기 분석에는 디에틸에테르에서 디클로로메탄 용액으로의 느린 확산을 통해 얻은 화합물 L-TNT 단결정을 이용하였다. 이러한 고체 상태 구조는 칼릭스[4]아렌 화합물 L이 1,3-얼터네이트 형태(1,3-alternate conformation)를 가지고 있음을 알게 해준다. 또한, 2개의 아미드 그룹이 인접한 아미드(amide)의 분자간 수소결합([N(1)-H(1) ...O(9): 2.161Å])뿐 아니라, 분자 내 수소결합([N(2)-H(2)...O(1) = 2.027Å])과도 관련되었다는 것을 알려준다. 이러한 후자의 수소결합은 주로 수프라몰레큘라 선형 고분자 네트워크(supramolecular linear polymer network) 형성에 기인하고, 이는 구조의 패킹 다이어그램에 나타내어져 있다.

[0047] 도 7은 화합물 L-TNT 착물의 결정 구조를 나타낸 것이고, 도 8은 고체 상태의 화합물 L-TNT 착물을 다양한 각도로 나타낸 것이다. (a)는 수소결합으로 안정화된 폴리메릭(polymeric) 구조를 나타낸 것이고, (b)는 이웃하는 파이렌과 TNT의 분자간 상호작용을 나타낸 것이다. 도 8을 참조하면, 흥미롭게도 X-선 구조는 화합물 L에 존재하는 2개의 파이렌 치환체가 바깥쪽으로 벌려져 있음을 알려주고, 주게와 받게의 상호작용을 통하여 TNT와 상호작용하고 있음을 보여준다. 이러한 상호작용은 TNT를 파이렌 서브유닛과 3.2 ~ 3.6Å의 거리로 π-표면과 상대적으로 평행하게 위치하도록 하지만, 결합은 추정되는 틈의 바깥쪽에서 일어나며 파이렌을 칼릭스아렌 골격에 대하여 상대적으로 평행 또는 수직으로 위치시킨다. 그럼에도 불구하고, 이러한 구조는 supramolecular donor-acceptor 상호작용이 관찰된 형광 소멸이 화학적으로 가능한 현상임을 알게 해준다.

[0048] 도 8의 결정 구조는 고체 상태에서 파이렌과 TNT의 결합 모티프가 존재함을 알려준다.

[0049] 본 발명에서는 화합물 L을 이용하여 높은 농도에서 니트로아로마틱 화합물을 육안으로 검출하는 화학센서를 제조할 수 있는 지에 대한 연구를 더 진행하였다. 화합물 L의 CH_3CN에서의 용해도가 낮기 때문데 클로로포름에서 실험을 진행할 수밖에 없었다.

[0050] 도 9는 $CDCl_3$에 5mM 농도로 용해된 화합물 L에 대하여 ^{1}H-NMR 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. (a)에서 TNT 농도는 0, 1, 10, 30, 50, 90당량이었고, (b)에서 TNB 농도는 0, 1, 5, 10, 30당량이었다.

[0051] 도 9를 참조하면, 화합물 L이 용해된 클로로포름 용액은 TNT나 TNB와 같은 전자가 부족한 니트로아로마틱류로 처리되었을 때, 초기에는 무색이다가 옅은 노랑색부터 붉은 오렌지색까지 변화하였다. 이러한 색의 변화는 육안으로 관찰할 때는 즉시 일어났고, 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼으로 분석하였다.

[0052] 도 10은 $CHCl_3$에 20μM 농도로 용해된 화합물 L에 TNT를 0, 1, 5, 10, 30, 50, 90, 125, 250, 375, 500당량 첨가하며 측정한 자외선-가시광선 스펙트럼 결과와 관찰된 색 변화이고, 도 11은 $CHCl_3$에 20μM 농도로 용해된 화합물 L에 TNB를 0, 1, 3, 5, 10, 30, 50, 90, 150, 300, 600당량 첨가하며 측정한 자외선-가시광선 스펙트럼 결과와 관찰된 색 변화이다. 이러한 결과는 전자가 넘치는 리셉터와 전자가 부족한 검출 대상물질 간에 π-π 전하 전달 상호작용을 뒷받침하고, 전하 전달에 기초한 형광 소멸과 완전히 일치하는 결과이다. TNT 또는 TNB의 농도가 증가함에 따라 형성되는 화합물 L의 착물에 대한 정보를 얻기 위하여 ^{1}H-NMR 분석을 수행하였다. 화합물 L-TNT 및 화합물 L-TNB를 형성하는 리셉터와 추정되는 매개물질종의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 $CDCl_3$에서 기록하였다.

[0053] 도 9를 참조하면, TNT 또는 TNB의 첨가량이 늘어날수록 파이렌 아미드와 페닐 그룹의 의 수소 공명이 점차적으로 이동(shift)한다. 니트로 그룹과 아미드 그룹간의 수소결합이 형성될 뿐아니라, TNT의 니트로 그룹과 화합물 L이 상호작용하여, 페닐 그룹(Hb 및 Hc)과 아미드 그룹(He)에 해당하는 2개의 수소 신호가 다운 필드(downfield)로 각각 이동한다. 또한 파이렌 수소 신호의 업필드(upfield) 이동도 관찰된다. 이러한 현상은 파이렌 서브유닛과 니트로아로마틱 그룹의 평행하게 중첩되어 생성되는 고리 전류 효과(ring current effect)와 관련된다. 유도된 형광 소멸 반응에서의 차이에 기초하여 기대되는 바와 같이, TNB를 첨가한 경우에는 TNT를 첨가한 경우보다 큰 화학적 이동(chemical shift)이 예상된다(TNB는 TNT보다 전자가 더욱 부족하다). 그러나, TNT의 메틸 그룹은 화합물 L-TNT의 고체 상태 구조에서 예측되는 바와 같이 가장 효과적인 주게-받게 상호작용을 허용하기에는 입체장애 효과가 크기 때문에, 입체장애 효과 또한 무시할 수 없다. TNB는 TNT에 비하여 보다 효과적으로 형광 소멸을 일으키는데, 전자 부족이 덜한 종들은 형광의 소멸을 거의 일으키지 못한다. 이에 대한 보다 확고한 이론적 기초를 제시하기 위하여 밀도 기능 이론(density functional theory, DFT) 계산을 수행하였다. 이를 위하여, Gaussian 03 프로그램에서 제공되는 MKWB1K 프로그램과 3-21G* basis 세트를 이용하였다. 제시된 형광 소멸 메커니즘을 뒷받침하기 위하여 이러한 방법으로 디파이레닐칼릭스[4] 아렌(dipyrenylcalix[4]arene)과 잠재적인 몇 가지 퀘엔처(quencher)들에 대한 연구를 진행하였다.

[0054] 도 12는 최적화된 화합물 L-X의 구조이다. (a)에서 X는 벤젠이고, (b)에서 X는 톨루엔이며, (c)에서 X는 니트로벤젠이고, (d)에서 X는 TNT이다. 모든 착물에서 형광물질인 파이렌은 선택된 퀘엔처와 함께 분자 내 π-π 상호작용을 나타낸다. 또한 모든 경우에 있어서, 코페이샬(cofacial)하고, 적층된 구조를 유지한다. 화합물 L-벤젠과 화합물 L-톨루엔에서 파이렌 분자 평면과 퀘엔처의 평면간의 거리는 4.06Å으로 거의 동일하다. 그러나, 화합물 L-니트로벤젠의 경우에는 간격이 2.94Å까지 감소하고, 화합물 L-TNT의 경우에는 2.85Å으로 더욱 감소한다. 계산된 간격은 결정 구조보다 조금 더 작다. 이는 TNT가 결정 구조 내에서 2개의 화합물 L 분자와 상호작용한다는 것을 반영하고, 이는 각각의 효과를 약하게 만든다. 주게-받게 거리의 변화는 각각의 표면에서의 분자간 커플링 양의 불균형으로 발생하는 저하 전달 퀘엔칭 특성 때문인 것으로 생각된다. 도 13은 화합물 L-벤젠, 화합물 L-톨루엔, 화합물 L-니트로벤젠, 화합물 L-TNT의 계산된 분자 오비탈이다. 도 13을 참조하면, 계산된 결과는 니트로 그룹으로 치환된 퀘엔처들의 착물에 대한 LUMO 전자 분포가 니트로 그룹이 치환되지 않은 착물들과 상당히 다른 결과를 나타내고 있다. 반면에, 기하학적 최적화를 통하여 생성된 모든 착물들에서 HOMO 전자는 파이렌 그룹 중 하나인 것으로 나타난다. LUMO 상태로 여기되었을 때, 어떤 경우의 전자 밀도는 파이렌 그룹에서 다른 파이렌 모이어티(moity)로 이동하고, 적어도 화합물 L-벤젠과 화합물 L-톨루엔 착물과 같은 경우에는 그러하다. 이는 2개의 파이렌 모이어티 간의 강한 전자-홀 상호작용을 암시한다. 이와는 반대로, 화합물 L-니트로벤젠과 화합물 L-TNT의 경우에는 전자 밀도가 파이렌 서브유닛으로부터 퀘엔처로 이동한다. 유기 분자에서의 형광 거동을 이해하는데 유용한 TDDFT 계산을 추가로 수행하였다. 표 1에는 대응하는 오실레이터 강도(oscillator strength)에 기초한 강한 흡수를 위한 지배적인 전자 오실레이터를 정리하였다.

표 1

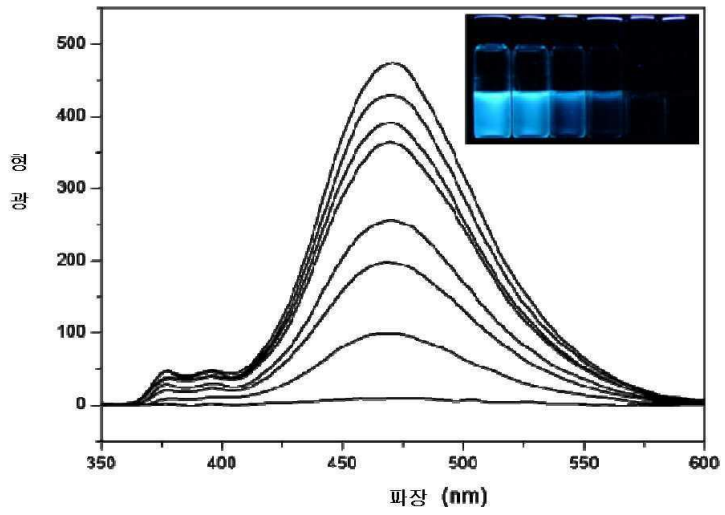
	여기	오실레이터 강도
화합물 L-벤젠	HOMO→LUMO HOMO-1→LUMO	0.4561 0.2566
화합물 L-톨루엔	HOMO→LUMO HOMO-1→LUMO	0.0037 0.2637
화합물 L-니트로벤젠	HOMO→LUMO HOMO-1→LUMO	0.0000 0.0256
화합물 L-TNT	HOMO→LUMO HOMO-1→LUMO	0.0001 0.0109

[0055]

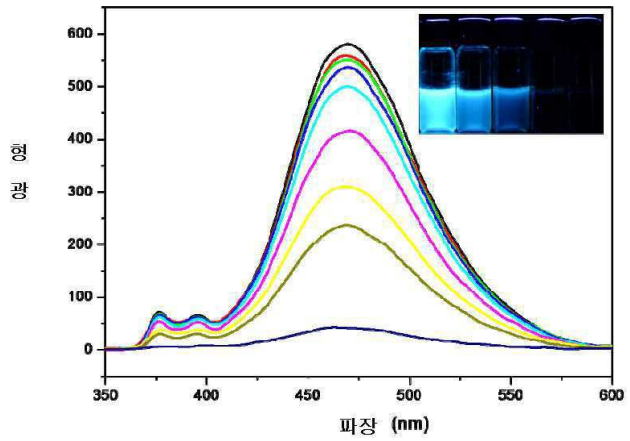
[0056] 선택된 착물 중에서 화합물 L-벤젠의 경우에 HOMO→LUMO 전이가 가장 높은 오실레이터 강도를 가지고 있으며, HOMO-1→LUMO 전이의 값이 0.2566로 또한 가장 높은 수치를 나타내었다. 두 번째로 높은 오실레이터 강도는 화합물 L-톨루엔에서 일어나는 HOMO-1→LUMO 전이와 관련되고, 이 수치는 0.2637이었다. 니트로 그룹을 포함하는 착물에서 오실레이터 강도는 급격히 감소하였다. 화합물 L-니트로벤젠과 화합물 L-TNT에서의 HOMO→LUMO 전이는 모두 매우 제한적이었다. 화합물 L-TNT에서의 HOMO-1→LUMO 전이를 위한 오실레이터 강도는 화합물 L-벤젠 및 화합물 L-톨루엔에서의 전이보다 20배가 작았다. 또한 화합물 L-니트로벤젠 및 화합물 L-TNT의 HOMO-1 및 LUMO의 형상은, 화합물 L의 파이렌 서브유닛 하나에 존재하는 전자와 형광 소멸을 일으키는 니트로아로마틱류의 홀 사이의 상호작용과 잘 일치한다. 이러한 사실은 TNT와 TNB가 다른 모노니트로 화합물에 비하여 보다 효과적인 소광자(quencher)임을 뒷받침한다.

도면

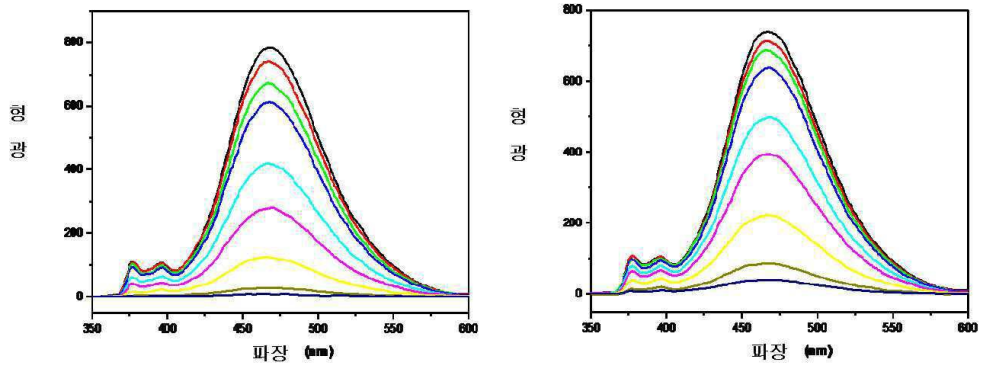
도면1



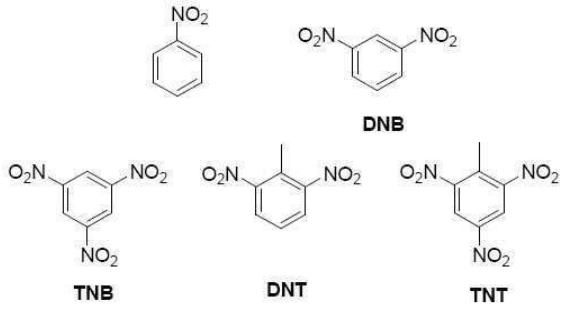
도면2


형광
600
500
400
300
200
100
0
350
400
450
500
550
600
파장 (nm)

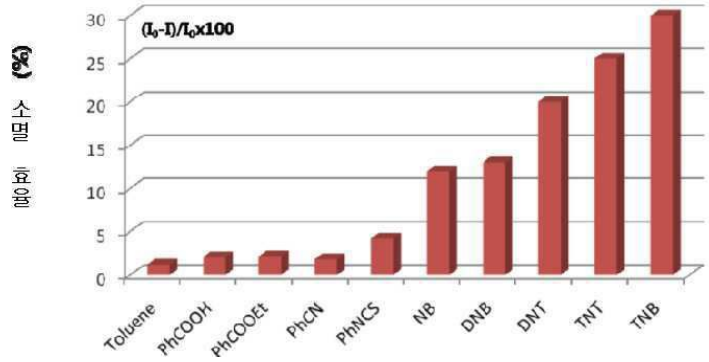
도면3


형광
파장 (nm)
(a)
형광
파장 (nm)
(b)

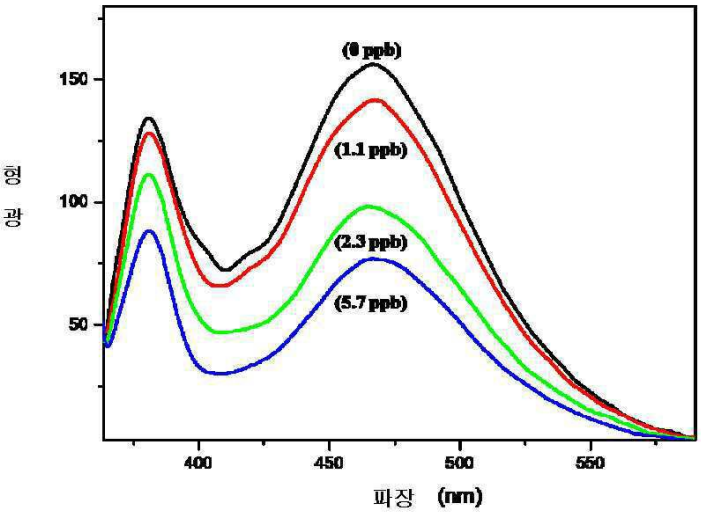
도면4


NO2
O2N
NO2
DNB
O2N
NO2
NO2
TNB
O2N
NO2
DNT
O2N
NO2
NO2
TNT

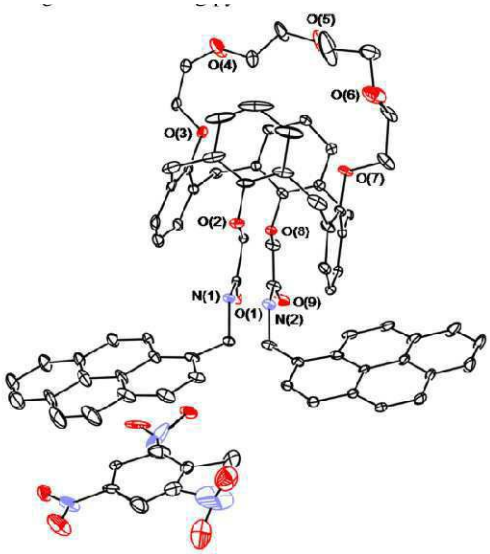
도면5


(I0-I)/I0x100
(%)
소멸 효율
30
25
20
15
10
5
0
Toluene
PhCOOH
PhCOOEt
PhCN
PhNCS
NB
DNB
DNT
TNT
TNB

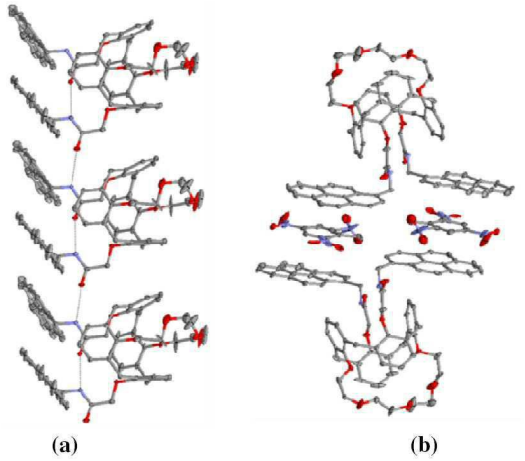
도면6


(0 ppb)
(1.1 ppb)
(2.3 ppb)
(5.7 ppb)
형광
150
100
50
400
450
500
550
파장 (nm)

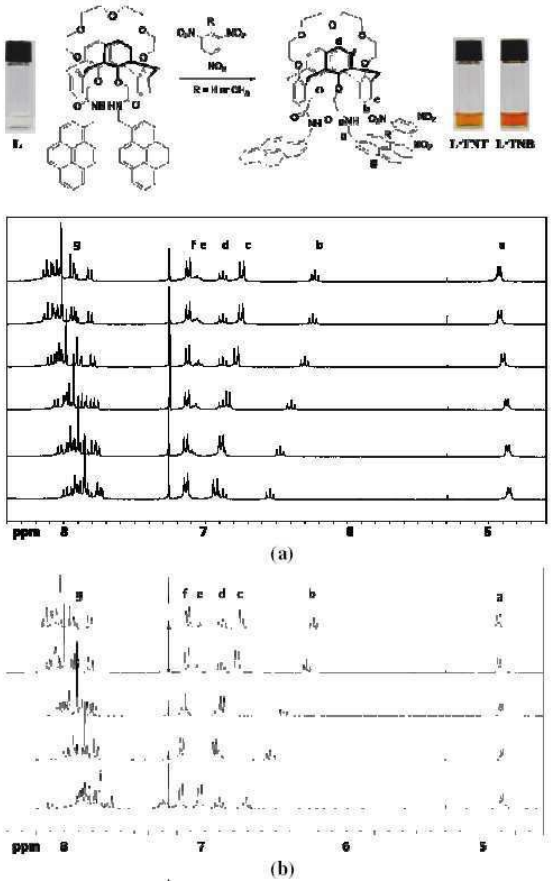
도면7


O(5)
O(4)
O(6)
O(3)
O(7)
O(2)
O(8)
N(1)
O(9)
O(1)
N(2)

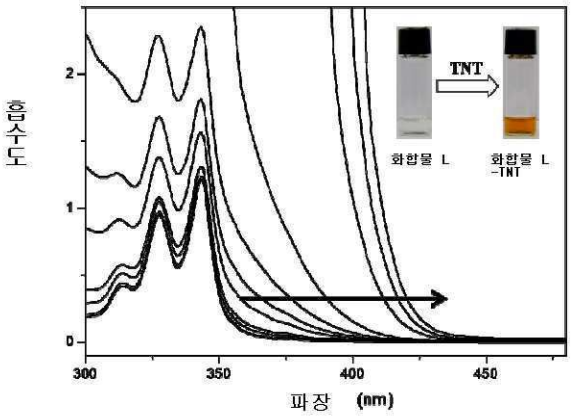
도면8



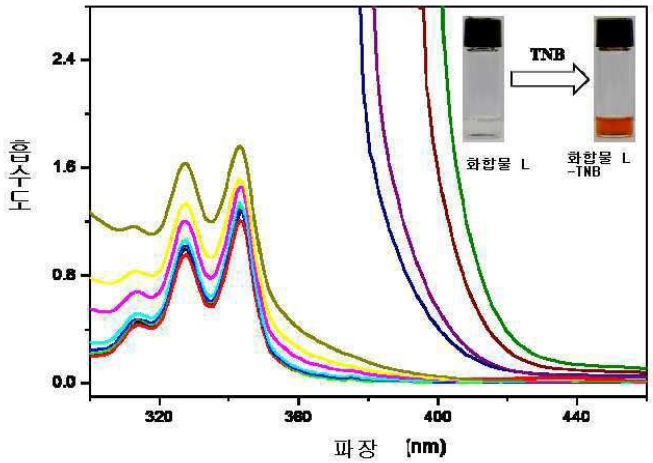
도면9



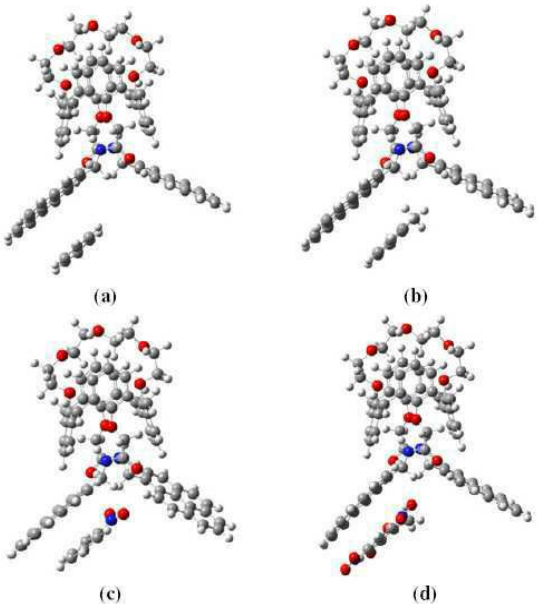
도면10



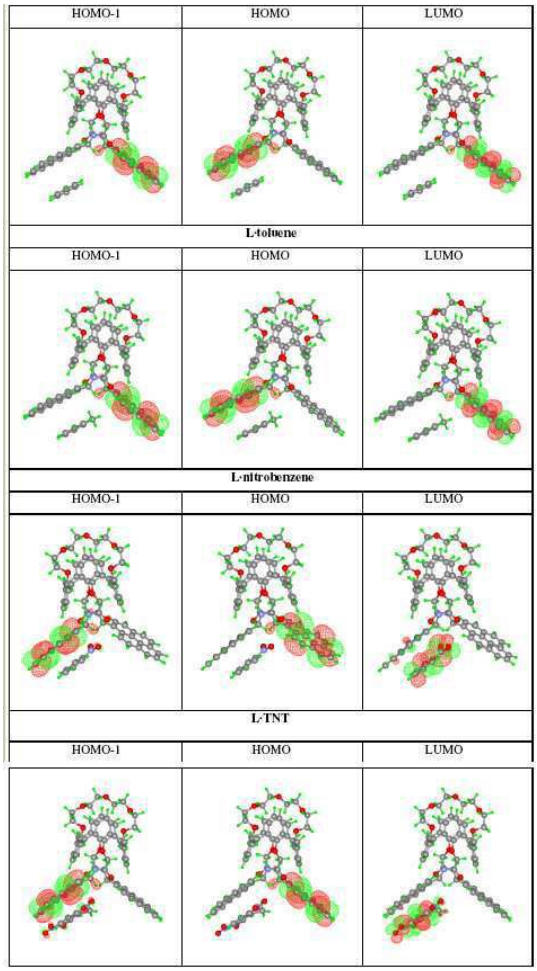
도면11



도면12



도면13


HOMO-1
HOMO
LUMO
L-toluene
HOMO-1
HOMO
LUMO
L-nitrobenzene
HOMO-1
HOMO
LUMO
L-TNT
HOMO-1
HOMO
LUMO